

THÈSES

DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

par

Jean-Roger DONATI

Ingénieur E.C.P. - Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

**Caractérisation des solides hétérogènes :
Application de la diffusion centrale des rayons X
à l'étude des carbones nucléaires**

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Aspects récents de l'Analyse Cristalline par les Neutrons

Soutenues le 24 mai 1967, devant la Commission d'Examen

MM. PRÉVOST

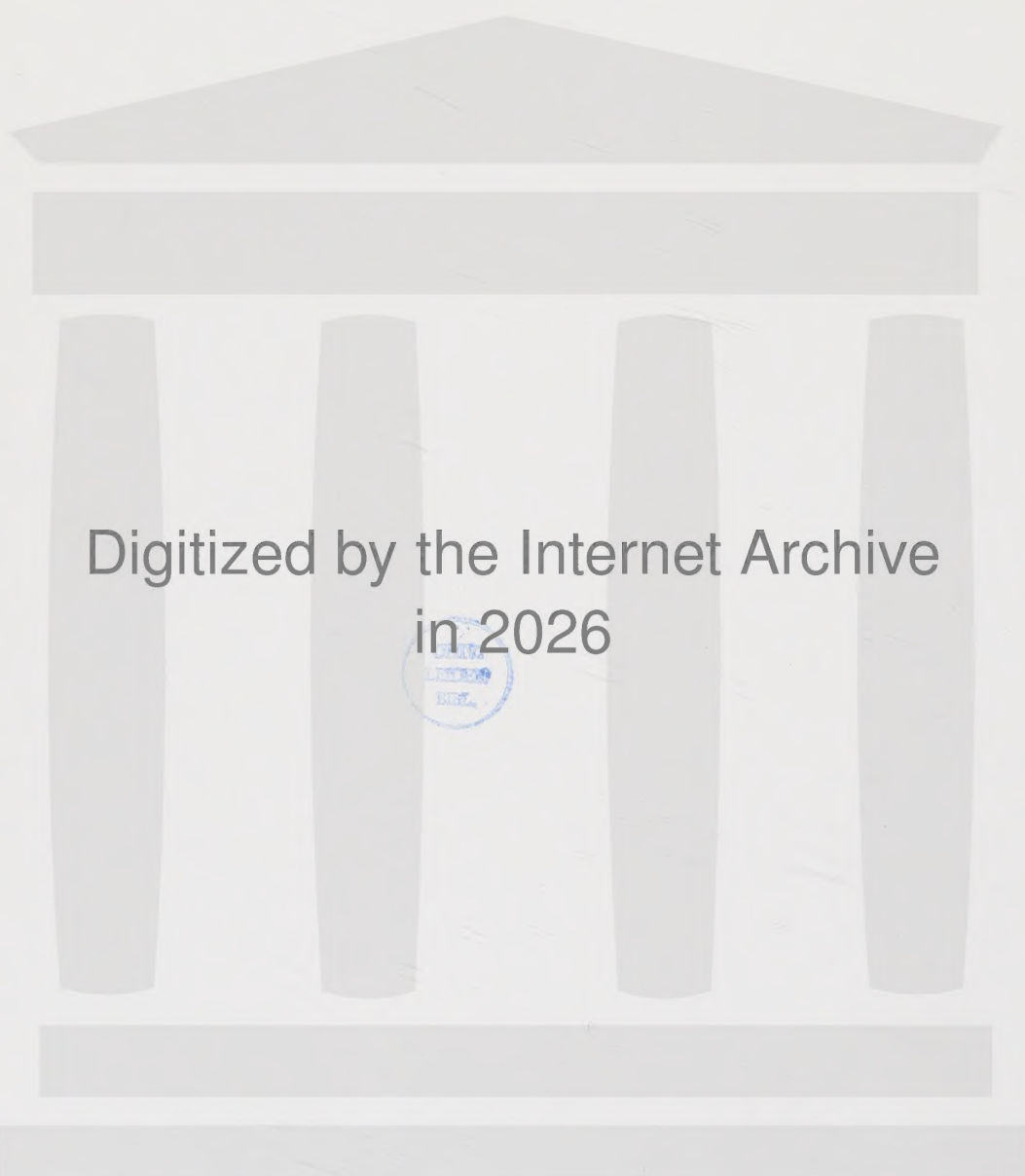
Président

BRUSSET

GUINIER

MERING

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41544304_0028

THÈSES

DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

par

Jean-Roger DONATI

Ingénieur E.C.P. - Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

**Caractérisation des solides hétérogènes :
Application de la diffusion centrale des rayons X
à l'étude des carbones nucléaires**

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Aspects récents de l'Analyse Cristalline par les Neutrons

Soutenues le 24 mai 1967, devant la Commission d'Examen

MM. PRÉVOST

Président

BRUSSET

GUINIER

MERING

} Examineurs

UNIVERSITÉ DE PARIS – FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Professeurs

Le Doyen
M. ZAMANSKY

MM. PRENANT	T Anatomie & histologie comparée	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	MM. RIGAUDY	T Chimie SPCN
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Mme CHAIX	T Chimie biologique	COLLONGUES	Chimie CPME
PREVOST	T Chimie organique	Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPME	DUBERT	Biochimie
WYART	T Minéralogie & cristallographie	MM. PANNETIER	T Chimie générale I	NOZIERES	Physique générale
TEISSIER	T Zoologie	BRUN	T Mécanique des fluides I	CADOT	Chimie organique
AUGER	T Physique quantique & relativité	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	IVANOFF	Océanographie physique
MONNIER	T Physiologie générale	M. LELONG	T Mathématiques II E. N. S.	FRANÇOIS	Zoologie
PIVETEAU	T Paléontologie	MM. BELLAIR	T Géologie S. P. C. N.	TALBOT	Génie chimique
ROCARD	T Physique E. N. S.	COTTE	T Physique électricité	MM. NOUGAREDE	Botanique
CARTAN	T Mathématiques E. N. S.	DUBOIS J. E.	T Chimie organique physique	MM. BRUHAT	T Mathématiques MPC
LAFFITTE	T Chimie générale	LAMOTTE	T Zoologie E. N. S.	FOURNET	Electricité générale
N. ...	T Géométrie supérieure	OLMER	T Énergie générale	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique
COULOMB	T Physique du globe	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	FURON	T Géologie SPCN
MM. COUSIN	T Biologie animale SPCN	BARCHEWITZ	T Chimie physique	MM. GANS	T Génétique
MM. CHRETIEN	T Chimie minérale	BROSSEL	T Physique atomique	MM. GENEVES	Biologie végétale CPME
BOCQUET	T Zoologie	BUSER	T Physiologie comparée	HUPE	T Biologie générale
KASTLER	T Physique E. N. S.	CAMUS	T Chimie CPME	HOLLANDE	T Analyse numérique
EPHROSSI	T Génétique	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	LIONS	T Chimie organique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPME	POSSOMPES	T Zoologie	MAITTE	Géologie appliquée
LUCAS R.	Recherches physiques	PULLMANN	T Chimie quantique	NICOLAS	Biologie générale
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité	PANGEL	T Pétrographie
MORAND	T Physique enseignement	VILLE	T Économie	RAVIER	T Physiologie comparée
SOLEILLET	T Physique CPME	WILLEMART	T Chimie CPME	MOREL F.	T Mécanique théorique des fluides
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	FREYMANN	T Recherches physiques	ROSEAU	Electronique E. S. E.
DRACH	T Zoologie	ROLLET	T Chimie minérale	ROUBINE	T Chimie CPME
QENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	Mlle JOSIE	T Chimie SPCN	SILBER	T Electronique
GALLIEN	T Embryologie	MM. CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes	UEBERSFELD	T Théories physiques
EICHORN	T Botanique	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	HERVE	T Mathématiques
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN	LUCAS G.	T Géologie	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
MM. CAUCHOIS	T Chimie physique	ALLARD	T Chimie physique	MM. BALKANSKI	Physique M. P. C.
THEILLER	T Physique du globe	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	LE CORRE	T Electricité
PONCIN	T Mécanique générale	BRICARD	T Météorologie	NATAF	T Physique nucléaire & radio-activité
DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	ECHALIER	Biologie animale CPME
QUELET	T Chimie organique	MM. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	BARRAUD	T Physique CPME
CAGNIARD	T Géophysique	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	DARS	Géologie structurale & appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	Mlle QUINTIN	T Electrochimie	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
CUVILLIER	T Micro-paléontologie	MM. MONOD	T Chimie du métabolisme	VICHIENSKY	T Mécanique industrielle
JUNG	T Géologie	DE POSSEL	T Analyse numérique	SIGWALT	T Chimie SPCN
TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique	CHARLOT	T Chimie analytique	BLAQUIERE	Electronique
WIEMANN	T Chimie organique & structurale	CHATELET	T Chimie CPME	BARUCH	Physique propédeutique
VASSY	T Physique de l'atmosphère	MATTLER	T Physique SPCN	ARNOUS	T Physique théorique
DESTOUCHES	T Théorie physique	BOUSSIERES	T Radiochimie	SLONIMSKI	Génétique
AMIEL	T Chimie générale	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique
HOCART	T Minéralogie & cristallographie	MM. FRANC	T Biologie animale CPME	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
J. P. MATHIEU	T Physique optique	SCHNELL	T Botanique tropicale	BROUSSE	T Mécanique théorique
COUTEAUX	T Cytologie	ACHER	T Chimie biologique	ROSCHE	T Astronomie
CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie	SPOLKOWSKI	T Biologie générale	GUY	T Physique expérimentale
FELDMANN	T Biologie végétale marine	BAUDOUIN	T Biologie animale CPME	LAZARD	Mathématiques MPC
JOST	T Physiologie comparée	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN	MOREL P.	Physique MPC
FORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques	BLAMONT	T Géophysique ionosphère	ARSAC	Programmation
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	BUREAU	T Botanique	LEFEBVRE	Chimie MPC
CHOUARD	T Physiologie végétale	CURIE D.	T Physique MGP	BOK	Physique propédeutique
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	DURAND DELGA	T Géologie	CHAPEVILLE	Biochimie
BRELOT	T Analyse supérieure	HELLER	T Physiologie végétale	BENOIT	Physique CPME
NORMANT	T Synthèse organique	TORTRAT	T Calcul des probabilités	RIO	Chimie CPME
BENARD	T Chimie appliquée	CAILLEUX	T Géologie SPCN	JAUZEIN	Géologie ENS
DUGUE	T Statistique mathématique	MAGNAN	T Physique électricité	PREVOST G.	Biologie végétale CPME
SOULAIRAC	T Psychophysique	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	FAYARD P.	Biologie animale CPME
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	Mlle FOURCROY	T Biologie végétale SPCN	Mme CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés
KIRRMANN	T Théories chimiques	Mme CHOQUET BRUHAT	T Mécanique analytique & mécanique céleste	Mlle FICINI	Chimie CPME
CHADEFAUD	T Biochimie	MM. VEIL	T Physiologie générale	MM. LEQUEUX	Astronomie
LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	MM. SIESTRUNK	T Microbiologie	COMEN T'ANNOUDJI	Physique atomique
MM. LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	CABANNES	T Mécanique physique & expérim.	TAVERNIER	Physique CPME
DEVILLERS	T Anatomie & histologie comparées	CAIRE	T Géographie physique & géologie dynamique	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
EHRESMANN	T Topologie algébrique	COMOLET	T Mécanique des fluides	PASCAUD	Physiologie
FRANÇON	T Physique SPCN	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	Mme PETIT	Biologie animale CPME
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	HOUILLON	T Biologie animale CPME	MM. CAGNAC	Physique agrégation
DODEMENT	T Mathématiques MGP	OLIVIER	T Anthropologie	FAUK-VARANT	Physique nucléaire
PISOT	T Technique mathématique de la physique	SAMUEL	T Mathématiques (ENS Jeunes filles)	KRASNER	T Mathématiques
ROCH	T Géologie	THIRY	T Mécanique céleste	BENZECRI	T Statistiques
SCHATZMANN	T Astrophysique	ABELES	T Physique SPCN	VINH MAU	Physique M. G. P.
TERMIER	T Géologie générale	AMAT	T Thermodynamique	DIKUESNES	Physique CPME
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	BOUBIN	T Géologie	SCHUTZENBERGER	Programmation
LENNUIER	T Physique M. G. P.	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire & radio-activité	TREMILLON	Chimie MPC
ROUTHIER	T Géologie appliquée	M. BOUGIS	T Biologie végétale marine	FAYARD	Chimie MPC
TONNELAT	T Physique théorique		Villefranche s/Mer	BUYET	Chimie CPME
MM. DIXMIER	T Mathématiques M. P. C.			AUTHIER	Physique CPME
SOUCRAY	T Chimie générale			PICINBONO	T Physique CPME
AIGRAIN	T Electrochimie			BONNEFILLE	Electrotechnique
BRUSSET	T Chimie systématique			Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale

UNIVERSITÉ DE PARIS – FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

Professeurs

MM. MANGENOT G.	T Biologie végétale	MM. BERGERARD J.	T Zoologie	Mme MARTY N.	Physique propédeutique
JACQUINOT P.	T Optique	ROGER J.	T Paléontologie	MM. GOURDIN M.	Physique théorique
GUINIER A.	T Electricité & physique des solides	LEFORT M.	T Chimie nucléaire	PEREZ-Y-JORBA	Physique propédeutique
GRIVET P.	T Electronique	LAGRIGUERE A.	T Physique des hautes énergies	GORENFLOT E.	Biologie végétale SPCN
BLANC	T Accélérateur linéaire	JULIEN M.	T Chimie structurale organique	RIQU M.	Physique nucléaire
LAPIERRE A.	T Génétique des virus	ARNULF A.	T Optique	Géologie S. P. C. N.	Géologie S. P. C. N.
L'HERITIER P.	T Ecologie végétale	ROUAULT M.	T Diffraction électronique	LIORRE C.	Physiologie végétale
LEMEGE	T Physiologie végétale	MARECHAL A.	T Optique théorique et appliquée	CLAUSER H.	Chimie biologique
MOYSE A.	T Chimie thermodynamique	MAZET R.	T Mécanique générale	JANCOVICI B.	Physique atomique
DODE M.	T Mathématiques	DAVID Serge	T Chimie agrégation	LURCAT J.	Physique propédeutique
DENY J.	T Géologie générale & sédimentologie	GUERIN H.	T Chimie des gaz et des combustibles	LE BERRE J.	Entomologie
RIVIERE A.	T Chimie minérale	LESIEUR L.	T Mathématiques MPC et algèbre	LAVOREL J.	Biophysique
MICHEL A.	T Anatomie comparée	KOURGANOFF	T Astronomie	PERIO P.	Physique propédeutique
MAY R.	T Mathématiques	ARNOLD P.	T Physique électronique	FETIZON M.	Steréochimie
DELANGE H.	T Physique expérimentale	KAHANE J. P.	T Mathématiques	CHEMIA M.	Chimie des isotopes
LACOMBE P.	T Métallurgie	BROCHARD J.	T Physique propédeutique	MAZIERES C.	Chimie SPCN
BENOIT P.	T Physiologie générale	MM. ROIZEN	T Physique C. P. E. M.	VILKAS M.	Chimie C. P. E. M.
GUINOCHE J.	T Biologie végétale SPCN	MM. BERTIN F.	T Electronique	BLANDIN A.	Physique des solides
NERON A.	T Mathématiques	MALGRANGE B.	T Mathématiques	BRUN G.	Génétique
NOZERAN R.	T Biologie approfondie	CORABOUFF E.	T Physiologie animale	MERCOURIOFF	Physique agrégation
CASTAING R.	T Thermodynamique	FRIEDEL J.	T Physique des solides	ANDRE J.	Microscopie électronique
ELLENBERGER P.	T Géologie structurale	CHEVAUGON J.	T Cryptogamie	CHEVALLIER F.	Physiologie animale
LEDERER E.	T Chimie biologique	MEYER P.	T Accélérateur linéaire	Mlle MARCOU	Biologie cellulaire C. P. E. M.
RIZET J.	T Génétique	LEHMANN P.	T Physique propédeutique	MM. BOURDUR	Physiologie végétale
LENDER T.	T Biologie animale SPCN	DELCROIX J. M.	T Physique des plasmas	BERKALOFF A.	Biologie animale CPME
POTOU G.	T Mathématiques	CERF J.	T Mathématiques	Mme LAMBERT	Biologie cellulaire CPME
FREON P.	T Chimie organique	D'ESPAIGNAT B.	T Physique théorique	MM. BIZOT J. C.	Physique M. P. C.
TONNELAT	T Biologie physico-chimique	SCHAEFFER P.	T Microbiologie	GUIRAUD J. P.	Mécanique
BRUNN Jan	T Géologie historique	DE GENNES P.	T Physique des solides	LABOUESSE B.	Chimie SPCN
JEAN M.	T Physique nucléaire				

Avant-Propos

Ce travail a été réalisé de 1963 à 1967 au Laboratoire de Recherches de Chimie de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures et au Service E.R.Nu.T.H. de la Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France.

Je suis particulièrement heureux d'exprimer ici ma très sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur Brusset, dont les travaux sur la microtexture des carbones ont figuré parmi les premières applications de la diffusion centrale des rayons X, et qui a tenu à me faire bénéficier dans cette voie de sa profonde expérience, de ses conseils et de ses suggestions.

Je tiens d'autre part à remercier très vivement Monsieur Dubois, Chef du Département Mécanique et Technologie Nucléaire du Service E.R.Nu.T.H. et Monsieur Beaufrère, Chef de la Division Technologie Nucléaire, pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont manifestés au cours de mes recherches, et pour les inestimables facilités d'équipement et de calcul automatique qu'ils ont mises à ma disposition.

Il m'est agréable d'exprimer aussi ma gratitude à Monsieur Renouprez, Chef du service des rayons X à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne, pour son amicale collaboration, qui nous a permis de comparer les résultats des rayons X à ceux de la microscopie électronique et des méthodes d'adsorption d'azote sur un grand éventail de solides hétérogènes.

Que Monsieur Lang, Chef de la Section de Cinétique Chimique Appliquée du Commissariat à l'Energie Atomique, ainsi que tous ses collaborateurs, me permettent de les remercier très sincèrement pour avoir rendu possible notre étude sur le graphite par les nombreux échantillons qu'ils nous ont communiqués (en particulier les échantillons irradiés) et par les suggestions qu'ils ont apportées à l'interprétation des résultats.

Je voudrais encore exprimer ma sympathie à tous les ingénieurs et techniciens dont la contribution m'a été précieuse au cours de ce travail, en particulier Monsieur Kaiser, qui a réalisé l'appareillage, et Monsieur Pascal, ingénieur à la Division Technologie Nucléaire, qui s'est dévoué aux problèmes numériques.

Je remercie enfin Messieurs les Professeurs Prévost et Guinier, ainsi que Monsieur Méring, pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire en acceptant de siéger au Jury.

Table des matières

	Pages
INTRODUCTION	9
1ère Partie : FONDEMENTS THÉORIQUES	11
Chap. 1 : Formule fondamentale de la diffusion cohérente	13
Chap. 2 : Analyse de Fourier de la tache centrale	19
Chap. 3 : Etude générale de la fonction de Patterson	29
Chap. 4 : Formes approchées de la distribution d'intensité diffusée	33
2ème Partie : DÉTERMINATION DES SPECTRES D'HÉTÉROGÉNÉITÉS	37
Chap. 5 : Etude des systèmes d'hétérogénéités sphériques	39
Chap. 6 : Etude de systèmes d'hétérogénéités de forme quelconque	43
3ème Partie : TRAITEMENT NUMÉRIQUE DES DONNÉES ET EXEMPLES EXPÉ- RIMENTAUX	53
Chap. 7 : Etude des distributions d'intensité et calcul du coefficient de Porod	55
Chap. 8 : Calcul et étude de la fonction $q(0)-q(t)$	61
Chap. 9 : Calcul de la fonction de Patterson et tracé des spectres d'hété- rogénéités	71
4ème Partie : APPAREILLAGE	81
Chap. 10 : Conception générale	83
Chap. 11 : Description de détail, - Réglage et automatisme	87
5ème Partie : LA MICROTEXTURE DES GRAPHITES NUCLÉAIRES ET SON ÉVOLUTION EN PILE	93
Chap. 12 : Les graphites nucléaires et leur texture poreuse	95
Chap. 13 : Contribution à l'étude de l'oxydation des graphites nucléaires ...	107
CONCLUSION GÉNÉRALE	113
ANNEXES	117
1 - Diffusion centrale des neutrons lents	119
2 - Calcul de la fonction de paires symétriques d'un système de sphères égales	121

	Pages
3 - Lissage d'une fonction connue par valeurs expérimentales discrètes à pas variable	123
4 - Calcul numérique des transformées de Fourier	125
5 - Développement à l'origine de la fonction de Patterson projetée $q(t)$	127
BIBLIOGRAPHIE	131

Introduction

Des études récentes ont montré que, dans les réacteurs nucléaires de la filière graphite-gaz, l'évolution de la texture poreuse du graphite à échelle inférieure à 0,1 micron joue un rôle important dans le comportement de ce matériau sous rayonnements et au contact du gaz carbonique. Or, dans le graphite brut, ces micropores se trouvent en majeure partie fermés, et de ce fait hors d'atteinte des méthodes classiques de mesure par adsorption en phase gazeuse. Il nous a donc semblé indispensable, pour une meilleure compréhension des phénomènes, de recourir à une mesure de la porosité totale, indépendamment de son accessibilité.

Nous avons pensé utiliser dans ce but la perturbation qu'introduit, dans la propagation d'un faisceau de rayons X à travers la matière, la présence de fluctuations de densité à l'échelle considérée. Ce phénomène, connu sous le nom de "diffusion centrale", est particulièrement précieux pour la détermination des surfaces spécifiques et des dimensions moyennes d'hétérogénéités d'un grand nombre de solides poreux ou divisés, notamment des carbones.

Nous en avons repris l'étude théorique (1ère partie) dans le but d'en déduire plus précisément des distributions de diamètres de pores qui puissent être directement comparées aux résultats de mesures d'adsorption (2ème partie). Il nous a fallu ensuite en développer le calcul sur ordinateur, et l'appliquer pour vérification aux solides hétérogènes les plus divers et les mieux connus par ailleurs : noirs de carbone, gels de silice, etc. (3ème partie).

Enfin, un certain nombre de difficultés inhérentes au cas particulier du graphite nous ont conduit à mettre au point un appareillage spécial propre à l'étude des diffusions très étroites (4ème partie). A ce stade, notre technique de mesure était prête à l'examen systématique des graphites oxydés ou irradiés (5ème partie).

Première partie

Fondements théoriques

Cette présentation des fondements théoriques de la diffusion des rayons X aux petits angles est une synthèse des connaissances sur lesquelles nous avons appuyé nos recherches.

Les résultats que nous reproduisons, ainsi que les méthodes de calcul les plus caractéristiques employées pour les établir, sont principalement extraits des ouvrages de Guinier [1, 2] et des articles de Porod [3], Debye [4], Soulé [5] et Luzzati [6].

Nous avons toutefois, dans l'exposé des phénomènes élémentaires (chapitre 1), adopté un vocabulaire de "sections efficaces" destiné à faciliter l'extension à la diffusion aux petits angles des neutrons lents (Annexe 1). Les propriétés de la transformation de Fourier, du produit de convolution, et de la distribution de Dirac, dont il est fait un usage constant, n'ont pas été rappelées. On pourra par exemple se reporter à leur sujet à l'ouvrage de L. Schwartz : "Méthodes mathématiques pour les sciences physiques" [7].

Chapitre I

Formule fondamentale de la diffusion cohérente

1.1. SECTION EFFICACE DIFFÉRENTIELLE D'UN MOTIF ÉLÉMENTAIRE

Considérons un motif diffusant (M) -noyau ou électron- placé à l'origine et frappé par un faisceau de rayons X parallèle, monochromatique, de section ponctuelle et d'intensité I_0 , se propageant suivant un axe Oz de vecteur unitaire $\vec{U}_0$ (fig. 1).

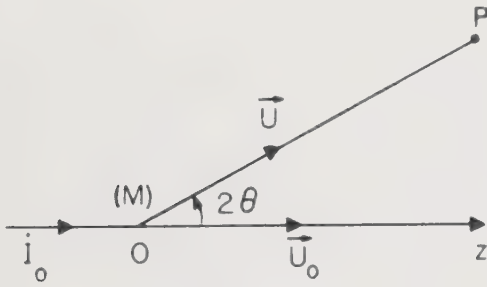


Figure 1

Soit $I_M(L, \theta)$ l'intensité de la diffusion cohérente en un point P à la distance L du motif, dans une direction de vecteur unitaire $\vec{U}$ tel que : $(\vec{U}_0, \vec{U}) = 2\theta$. L est supposé assez grand devant les dimensions du motif pour que le problème soit de révolution autour de Oz, et l'onde diffusée sphérique de centre O. Dans ces conditions, la section efficace différentielle de diffusion cohérente du motif (M), soit $\sigma_M(\theta)$, est définie par :

$$I_M(L, \theta) = \frac{\sigma_M(\theta)}{L^2} I_0$$

$\sigma_M(\theta)$ se calcule à partir des équations de Maxwell. Pour un rayonnement X non polarisé et un motif de masse m dont la charge vaut Z fois la charge élémentaire e, le résultat est exprimé par la formule de Thomson [1] :

$$\sigma_M(\theta) = \left(\frac{Z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 m c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1)$$

où c désigne la vitesse de la lumière et ϵ_0 la permittivité du vide.

La présence, au dénominateur de la formule (1), du carré de la masse du motif, montre que le pouvoir diffusant du noyau est négligeable devant celui de l'électron. Les électrons interviennent donc seuls dans la diffusion des rayons X par la matière, chacun avec la section efficace différentielle :

$$\sigma_e(\theta) = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

où $r_e = e^2 / 4\pi \epsilon_0 m c^2$ est le "rayon classique" de l'électron, soit $2,82 \cdot 10^{-13}$ cm [1]. La diffusion est anisotrope. On peut toutefois, en vue de l'étude aux petits angles, se contenter d'écrire :

$$\sigma_e(\theta) = r_e^2 = 7,95 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$$

1.2. SECTION EFFICACE DIFFÉRENTIELLE D'UN VOLUME FINI DE MATIÈRE

Son expression résulte d'un calcul d'interférences entre ondes diffusées par les différents électrons [1].

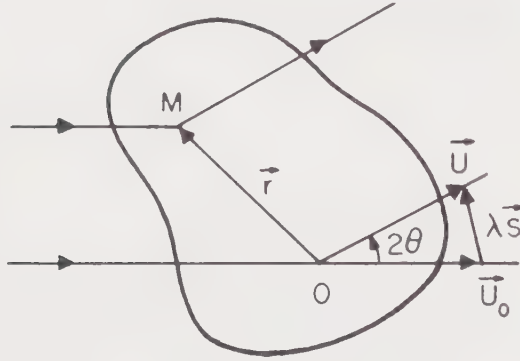


Figure 2

Soit (V) un volume fini de matière, et O une origine arbitraire servant à repérer (fig. 2) :

- point M quelconque de (V), par le vecteur $\vec{OM} = \vec{r}$;

- la différence de marche entre les ondes diffusées par M et par O dans la direction $\vec{U}$:

$$\delta = \vec{MO} \cdot \vec{U} - \vec{MO} \cdot \vec{U}_0$$

A cette différence de marche correspond la différence de phase :

$$\varphi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = -\frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{U} - \vec{U}_0) = -2\pi \vec{r} \cdot \vec{s}$$

où λ désigne la longueur d'onde du rayonnement. Le vecteur $\vec{s} = (\vec{U} - \vec{U}_0)/\lambda$ ainsi introduit a pour module $s = 2 \sin \theta / \lambda$.

Pour une onde incidente d'intensité unitaire, chaque électron de (V) est source d'une onde sphérique d'amplitude r_e/L . Soit dn_r le nombre d'électrons rencontrés en moyenne dans l'élément de volume dv_r entourant le point M. La "distribution de densité électronique" $\rho(\vec{r})$ est définie par :

$$\rho(\vec{r}) = dn_r/dv_r$$

Les ondes diffusées dans la direction $\vec{U}$ par les électrons du voisinage de M sont en phase (toutes déphasées de $-2\pi \vec{r} \cdot \vec{s}$ par rapport à l'onde repère diffusée par O dans la même direction). L'amplitude complexe du rayonnement diffusé par M est donc :

$$dA(\vec{r}, \vec{s}) = \frac{r_e}{L} \rho(\vec{r}) dv_r e^{-2i\pi \vec{r} \cdot \vec{s}}$$

Soit, pour tout le volume (V) :

$$A(\vec{s}) = \frac{r_e}{L} \int_{(V)} \rho(\vec{r}) e^{-2i\pi \vec{r} \cdot \vec{s}} dv_r$$

Il est commode d'étendre la définition de $\rho(\vec{r})$ à tout l'espace en posant $\rho(\vec{r}) = 0$ lorsque l'extrémité de $\vec{r}$ est extérieure à (V). $A(\vec{s})$ apparaît alors, à un facteur de proportionnalité près, comme la transformée de Fourier tridimensionnelle (notée $\mathfrak{F}_3$) de la densité électronique :

$$A(\vec{s}) = \frac{r_e}{L} \mathfrak{F}_3 \rho(\vec{r})$$

On dit que le vecteur $\vec{s}$ repère l'espace "réciproque" du volume (V).

La section efficace différentielle de diffusion cohérente de (V) est proportionnelle au carré du module de l'amplitude complexe :

$$\sigma(\vec{s}) = L^2 |A(\vec{s})|^2 = r_e^2 \int \rho(\vec{r}) e^{-2i\pi\vec{r}\cdot\vec{s}} d\vec{r} \times \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{r}\cdot\vec{s}} d\vec{r}$$

Le changement de $\vec{r}$ en $-\vec{r}$ dans la dernière intégrale conduit à :

$$\sigma(\vec{s}) = r_e^2 [\mathcal{F}_3 \rho(\vec{r})] [\mathcal{F}_3 \rho(-\vec{r})] = r_e^2 \mathcal{F}_3 [\rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r})]$$

où le symbole $*$ est celui du produit de convolution [7].

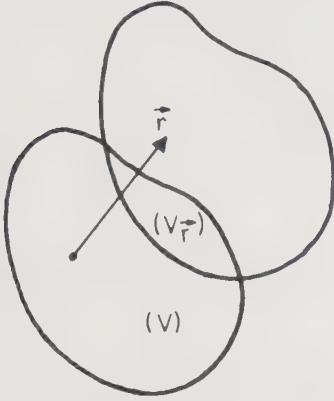


Figure 3

L'intensité de l'onde diffusée par le volume (V) : $I(\vec{s}) = I_0 \sigma(\vec{s}) / L^2$ apparaît donc, à un facteur de proportionnalité près, comme la transformée de Fourier de la "fonction de Patterson" $P_p(\vec{r})$ définie par :

$$P_p(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}) = \int \rho(\vec{x}) \rho(\vec{x} + \vec{r}) d\vec{x} \quad (2)$$

Au total :

$$I(\vec{s}) = I_0 \left(\frac{r_e}{L} \right)^2 \mathcal{F}_3 P_p(\vec{r}) \quad (3)$$

On remarquera, dans (2), que les seuls vecteurs $\vec{x}$ qui contribuent à une valeur non nulle de $P_p(\vec{r})$ sont ceux dont l'extrémité appartient au volume (V_r) , intersection de (V) et du volume déduit de (V) par la translation $\pm \vec{r}$ (fig. 3).

1.3. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1.3.1. La tache de diffusion centrale

Dans les composés cristallins, la distribution de densité électronique est tri périodique dans chaque cristallite. Il en est par suite de même de $P_p(\vec{r})$, dont la transformée de Fourier prend la forme d'une somme de "pics" [1, 7] aux noeuds du réseau réciproque (taches de diffraction). Pour les substances amorphes, seule subsiste la réflexion localisée à l'origine de l'espace réciproque (c'est-à-dire dans la direction du faisceau primaire), appelée tache de diffusion centrale.

Il résulte tout d'abord de ce qui vient d'être dit que cette tache centrale est indépendante du degré de perfection cristalline, c'est-à-dire de la "structure" de l'échantillon. Supposons d'autre part qu'à l'échelle de la "texture", la matière étudiée puisse être considérée comme homogène : $\rho(\vec{r}) = \rho$ quel que soit $\vec{r}$. Si l'on désigne par V et $V(\vec{r})$ les mesures respectives des volumes (V) et (V_r) précédemment définis, la fonction de Patterson s'écrit alors :

$$P_p(\vec{r}) = \rho^2 V(\vec{r}) = \rho^2 V\gamma(\vec{r}) \quad (4)$$

où $\gamma(\vec{r}) = V(\vec{r})/V$ est, par définition, la "fonction caractéristique" au sens de Porod [3] du volume (V). La transformée de Fourier de $V(\vec{r})$ a son maximum pour $r = 0$, et ne garde de valeurs "physiquement appréciables" que sur un domaine dont les dimensions varient en sens inverse de celles de (V) [1]. Donc si les dimensions de (V) sont grandes devant la longueur d'onde, l'intensité diffusée aux petits angles se réduit à une distribution de Dirac [7] :

$$I(\vec{s}) = I_0 \left(\frac{r_e}{L} \right)^2 \rho^2 V \delta_{\vec{s}(0)} \quad (5)$$

Inversement, l'observation d'une tache centrale étalée, se présentant sous l'aspect d'un halo entourant la trace du faisceau primaire, se trouve liée à l'existence de fines hétérogénéités qui peuvent être : soit des particules denses diluées dans un "solvant" léger (l'air, par exemple), soit des pores dans un solide, diffusant par la perturbation qu'introduit un défaut d'électrons dans la propagation rectiligne de l'onde à travers ce solide.

Le but des chapitres qui suivent est de relier la mesure de la distribution d'intensité de la tache centrale à celle de grandeurs caractéristiques des substances hétérogènes.

1.3.2. Diffusion simple et diffusion multiple

Bien que les conclusions qui viennent d'être tirées de la formule (3) soient conformes à l'expérience, le raisonnement qui a servi à les établir est toutefois incomplet ; il suppose, en effet, que chaque photon n'est diffusé qu'une fois au plus à la traversée de l'échantillon (hypothèse dite de la "diffusion simple").

Or, le rayonnement une première fois diffusé peut exciter à son tour une diffusion secondaire et ainsi de suite. Dans un milieu homogène épais, ces diffusions multiples sont même assez intenses pour perturber le rayonnement primaire, entraînant une modification de la vitesse de phase décrite par l'introduction de l'indice de réfraction.

Proposons-nous d'évaluer dans quelle mesure il sera nécessaire de tenir compte ici de cette perturbation : étant donné un corpuscule sphérique homogène de diamètre D , le déphasage le plus important introduit par sa traversée est subi par l'onde partielle qui se propage suivant un diamètre :

$$\Delta\varphi_{\max} = \frac{2\pi}{\lambda} D \cdot \Delta i$$

où Δi est l'écart d'indice entre les deux milieux limités par la sphère, lié à l'écart $\Delta\rho$ de densité électronique par la relation [1] :

$$\Delta i = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \Delta\rho$$

Δi est en général, pour les rayons X, de l'ordre de 10^{-5} .

$\Delta\varphi_{\max}$ sera donc négligeable devant l'unité à condition que D vérifie la relation :

$$D \ll \frac{\lambda}{2\pi \Delta i} \quad \text{soit} \quad D < 1 \mu \quad (6)$$

La formule (3) peut donc rendre compte de la diffusion par un corpuscule homogène jusqu'à des diamètres de l'ordre du micron.

Par contre, la diffusion par un échantillon hétérogène, d'épaisseur E , formé d'une population de tels corpuscules, ne pourra être considérée comme simple que si le déphasage maximal introduit par la traversée d'un corpuscule élémentaire reste négligeable devant $1/\sqrt{n}$, où n est le nombre moyen de corpuscules traversés par l'onde incidente. Cette condition suppose d'ailleurs que les n "tranches de diffusion" se comportent indépendamment les unes des autres. En majorant n par E/D , elle s'exprime par :

$$D < \frac{1}{E} \left(\frac{\lambda}{2\pi \Delta i} \right)^2 \quad (7)$$

En pratique, la condition (6) sera vérifiée, car les textures étudiées par diffusion centrale de rayons X sont le plus souvent à échelle inférieure à $0,1 \mu$. Il n'y aura donc

pas lieu de tenir compte d'une diffusion multiple "intra-corpulaire". Par contre, la diffusion multiple "inter-corpulaire" -condition (7) non vérifiée- interdira d'appliquer la formule (3) aux échantillons épais de texture grossière.

1.3.3. Double réflexion de Bragg

Dans le cas de substances cristallisées, une fraction du rayonnement cohérent recueilli aux très petits angles peut provenir d'un effet de diffraction multiple connu sous le nom de "double réflexion de Bragg" [8]. Toutefois, si ce phénomène est particulièrement important dans le cas des métaux écrouis à froid, il a été montré négligeable dans l'exemple particulier du graphite [9]. Nous n'en avons par suite pas tenu compte dans l'interprétation de nos résultats.

Chapitre II

Analyse de Fourier de la tache centrale

L'objet de ce second chapitre est d'adapter la relation fondamentale (3) au calcul de la fonction de Patterson dans des conditions particulières de collimation, et en tenant compte d'un certain degré de multiplicité de la diffusion.

2.1. ÉTUDE DE LA DIFFUSION SIMPLE [5].

2.1.1. Expression élaborée de la distribution d'intensité diffusée en collimation ponctuelle.

Convenons, pour la commodité des calculs numériques, de remplacer désormais la distribution de densité électronique $\rho(\vec{r})$ par la distribution de masse spécifique $\mu(\vec{r})$ qui lui est proportionnelle. En effet, si au point M de l'échantillon se trouve un élément de masse atomique α et de numéro atomique Z :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{Z\mathcal{N}}{\alpha} \mu(\vec{r})$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro. Or, pour la plupart des éléments légers, et avec une bonne approximation pour les éléments plus lourds, on peut prendre $\alpha/Z = 2$. Par suite :

$$\rho(\text{électrons}/\text{\AA}^3) = 0,301 \mu(\text{g}/\text{cm}^3)$$

La substitution de μ à ρ conduit à considérer la nouvelle fonction de Patterson :

$$P_{\mu}(\vec{r}) = \mu(\vec{r}) * \mu(-\vec{r}) = (0,301)^{-2} P_{\rho}(\vec{r})$$

Il est possible de décrire de manière tout à fait générale un solide hétérogène en considérant $\mu(\vec{r})$ comme une variable aléatoire, dont la moyenne $\bar{\mu}$ est la "masse spécifique apparente". Le rôle joué par les hétérogénéités dans la diffusion conduit à faire apparaître dans $P_{\mu}(\vec{r})$ la fluctuation de masse spécifique $\eta(\vec{r}) = \mu(\vec{r}) - \bar{\mu}$.

Soit (V) le volume total irradié (de dimensions infiniment grandes devant la longueur d'onde) :

$$P_{\mu}(\vec{r}) = [\eta(\vec{r}) + \bar{\mu}] * [\eta(-\vec{r}) + \bar{\mu}] = \bar{\mu}^2 V + \eta(\vec{r}) * \eta(-\vec{r}) + \bar{\mu} \int \eta(\vec{x}) dv_x + \bar{\mu} \int \eta(\vec{x} + \vec{r}) dv_x$$

Les deux dernières intégrales sont nulles par définition de $\eta(\vec{r})$.

Il reste :

$$P_{\mu}(\vec{r}) = \bar{\mu}^2 V + P_{\eta}(\vec{r}) \quad \text{où} \quad P_{\eta}(\vec{r}) = \eta(\vec{r}) * \eta(-\vec{r})$$

Il faut alors prendre pour expression de la puissance incidente :

$$A_o = \dot{I}_o \Sigma / L^2 \lambda^2$$

ce qui conduit à écrire l'intensité diffusée sous la forme :

$$\dot{I}(\vec{s}) = m v A_o i(\vec{s}) \quad (9)$$

où
$$v = (0,301 \text{ r.e. } \lambda)^2 10^{24} = 0,00716 \lambda^2$$

est une constante caractéristique du rayonnement d'analyse.

Le phénomène étudié se limitant aux petits angles, il est possible de remplacer dans le calcul de A_o le point P de (Σ_L) par sa projection P' sur le plan (π) normal à Oz à la distance L de l'échantillon, appelé "plan d'observation" (fig. 4). Décomposons pour cela $\vec{r}$ et $\vec{s}$ en leurs projections :

* $\vec{t}$ et $\vec{h}$ dans (π) - avec, pour éléments d'aire associés, $d\sigma_t$ et $d\sigma_h$.

* $\vec{z}$ et $\vec{\zeta}$ sur Oz.

L'intensité réduite s'écrit :

$$i(\vec{s}) \sim i(\vec{h}) = \int e^{-2i\pi\vec{t}\cdot\vec{h}} p(\vec{t} + \vec{z}) d\sigma_t dz \quad (10)$$

Soit $q(\vec{t})$ la "projection" de $p(\vec{r})$ sur (π) , définie par :

$$q(\vec{t}) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(\vec{t} + \vec{z}) dz \quad (11)$$

La formule (10) exprime que $i(\vec{h})$ et $q(\vec{t})$ se correspondent dans une transformation de Fourier bidimensionnelle, notée :

$$i(\vec{h}) \mathfrak{F}_2 q(\vec{t}) \quad (12)$$

En particulier :

$$q(0) = \int i(\vec{h}) d\sigma_h$$

soit :

$$A_D = m v q(0) A_o \quad (13)$$

Le "coefficient massique de diffusion" d_m est défini par :

$$d_m = \frac{1}{m} \frac{A_D}{A_o} = v q(0)$$

2.1.3. Synthèse des relations entre intensité réduite et fonctions représentatives de la texture

L'ensemble des relations de réciprocité établies jusqu'ici peut être rendu symétrique par l'introduction de la projection $j(\vec{h})$ de $i(\vec{s})$ sur (π) :

$$j(\vec{h}) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(\vec{h} + \vec{\zeta}) d\zeta \quad (14)$$

Par analogie avec la relation (12), $j(\vec{h})$ et $p(\vec{t})$ se correspondent aussi dans une transformation de Fourier bidimensionnelle :

$$j(\vec{h}) \mathfrak{T}_2 p(\vec{t}) \quad (15)$$

On peut, en résumé, dresser le tableau suivant :

$$\begin{array}{ccc} & \nearrow i(\vec{h}) \mathfrak{T}_2 q(\vec{t}) & q(\vec{t}) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(\vec{t} + \vec{z}) dz \\ i(\vec{s}) \mathfrak{T}_3 p(\vec{r}) & \text{avec} & \\ & \searrow j(\vec{h}) \mathfrak{T}_2 p(\vec{t}) & j(\vec{h}) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(\vec{h} + \vec{\zeta}) d\zeta \end{array}$$

2.1.4. Correction de collimation

Il est indispensable de chercher à tenir compte, dans le calcul, d'un élargissement de la section droite du faisceau primaire, en raison de l'impossibilité d'obtenir expérimentalement un faisceau "ponctuel" suffisamment énergétique.

Nous supposons donc que la trace dans (π) du faisceau parallèle incident est un domaine (D) quelconque (fig. 5).

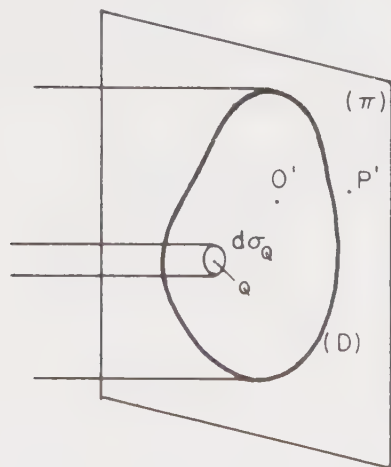


Figure 5

L'intensité diffusée en P' due au faisceau ponctuel élémentaire qui a pour trace dans (π) l'élément d'aire $d\sigma_Q$ entourant un point Q de (D) est, d'après (9) :

$$d\dot{I}\left(\frac{\vec{QP'}}{L\lambda}\right) = \frac{m\nu}{L^2\lambda^2} \dot{I}_0\left(\frac{\vec{O'Q}}{L\lambda}\right) d\sigma_Q i\left(\frac{\vec{QP'}}{L\lambda}\right)$$

où O' désigne une origine arbitraire dans (π) .

L'intensité diffusée en P' due à la totalité du faisceau primaire élargi s'écrit par suite :

$$\dot{I}\left(\frac{\vec{O'P'}}{L\lambda}\right) = m\nu \int_{(D)} \dot{I}_0\left(\frac{\vec{O'Q}}{L\lambda}\right) \cdot i\left(\frac{\vec{O'P'} - \vec{O'Q}}{L\lambda}\right) \frac{d\sigma}{L^2\lambda^2}$$

Les dimensions de (D) étant supposées grandes devant la longueur d'onde, l'intégrale peut être assimilée à un produit de convolution. Posons $\vec{h} = \vec{O'P'}/L\lambda$ et $\vec{h}_0 = \vec{O'Q}/L\lambda$:

$$\dot{I}(\vec{h}) = m\nu \int \dot{I}_0(\vec{h}_0) \cdot i(\vec{h} - \vec{h}_0) d\sigma_{h_0} = m\nu \dot{I}_0(\vec{h}) * i(\vec{h}) \quad (16)$$

Dans la plupart des dispositifs expérimentaux, les faisceaux sont diaphragmés par des fentes à bords parallèles dont la hauteur H est grande devant la largeur. C'est le cas dit de la "collimation linéaire". Rapportons alors le plan (π) à 2 axes rectangulaires $O'x$, $O'y$; $O'y$ étant dirigé suivant la plus grande dimension du faisceau.

Soient $\vec{x}$ et $\vec{y}$ les composantes de $\vec{h}$ dans ce système, $\vec{x}_0$ et $\vec{y}_0$ celles de $\vec{h}_0$. La distribution d'intensité incidente pouvant être supposée indépendante de $\vec{y}$, la formule (16) s'écrit :

$$\dot{I}(\vec{x} + \vec{y}) = m\nu \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{I}_0(\vec{x}_0) dx_0 \int_{-H/2}^{H/2} i(\vec{x} + \vec{y} - \vec{x}_0 - \vec{y}_0) dy_0$$

On cherche toujours, en pratique, à se placer dans le cas où le domaine "utile" de variation de $\vec{y}_0$ est limité, non par la hauteur des fentes, mais par la décroissance de $i(\vec{h})$. Lorsqu'il a ainsi été possible de choisir un rapport L/H approprié à la texture étudiée, le phénomène observé est le même que si la hauteur des fentes était infinie^(*). Dans ces conditions, il suffit de prendre le point d'observation P' sur $O'x$:

$$\dot{I}(\vec{x}) = m\nu \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{I}_0(\vec{x}_0) dx_0 \int_{-\infty}^{+\infty} i(\vec{x} - \vec{x}_0 - \vec{y}_0) dy_0 \quad (17)$$

Soit $j_1(\vec{x})$ la projection de $i(\vec{h})$ sur $O'x$, définie par :

$$j_1(\vec{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(\vec{x} - \vec{y}_0) dy_0 \quad (18)$$

L'introduction de cette fonction permet d'écrire la relation (17) sous forme d'un produit de convolution :

$$\dot{I}(\vec{x}) = m\nu \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{I}_0(\vec{x}_0) j_1(\vec{x} - \vec{x}_0) dx_0 = m\nu \dot{I}_0(\vec{x}) * j_1(\vec{x}) \quad (19)$$

Lorsque la distribution d'intensité incidente est très resserrée autour de $O'y$, on peut, avec une approximation d'autant meilleure que la texture étudiée est plus fine, l'assimiler à une distribution de Dirac :

$$\dot{I}_0(\vec{x}) = a_0 \delta_{x(o)}^-(\vec{x})$$

où a_0 représente la "densité linéaire" de puissance incidente :

$$a_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(\vec{x}) dx = A_0/H$$

La formule (19) s'écrit alors simplement :

$$\dot{I}(\vec{x}) = m\nu a_0 j_1(\vec{x})$$

Par similitude avec la formule (9), la fonction $j_1(\vec{x})$ sera désignée sous le nom d'intensité réduite en collimation linéaire. Il est possible de la relier directement à une fonction représentative de la texture. En effet, soit $\vec{\xi}$ la composante de $\vec{t}$ sur $O'x$. On a, en rapprochant (12) et (18) :

$$q(\vec{\xi}) = \int i(\vec{x} + \vec{y}) e^{2i\pi\vec{x} \cdot \vec{\xi}} dx dy = \int_{-\infty}^{+\infty} j_1(\vec{x}) e^{2i\pi\vec{x} \cdot \vec{\xi}} dx$$

$j_1(\vec{x})$ et $q(\vec{\xi})$ se correspondent donc dans une transformation de Fourier unidimensionnelle :

$$j_1(\vec{x}) \mathcal{F}_1 q(\vec{\xi}) \quad (20)$$

Nous nous placerons toujours dans la suite, sauf spécification du contraire, dans l'hypothèse de la collimation linéaire.

(*) Les corrections à appliquer lorsque ce réglage est impossible ont été calculées [5].

2.1.5. Bilan de la diffusion simple - Intensité transmise [6]

Lorsque le faisceau incident traverse l'échantillon, une partie des photons primaires est absorbée, une autre écartée aux grands angles par diffraction ou diffusion Compton. Ces phénomènes constituent une perte de puissance pour le faisceau transmis aux petits angles, évaluée globalement par l'introduction d'un "coefficient massique de pertes" ε_m . Dans le cadre de la diffusion simple, où les charges restent faibles, la puissance transmise par unité de hauteur du faisceau s'écrit :

$$a = (1 - m\varepsilon_m) a_o$$

Elle comprend :

* la puissance diffusée par effet Thomson (formule 13) :

$$a_D = m d_m a_o$$

* un "résidu" $a'_o = a - a_D$ correspondant aux photons qui ont traversé l'échantillon sans être absorbés ni déviés.

La distribution d'intensité résiduelle $I'_o(\vec{x})$ peut être supposée déduite par affinité de la distribution d'intensité incidente :

$$\dot{I}'_o(\vec{x}) = \frac{a'_o}{a_o} \dot{I}_o(\vec{x}) = (1 - m\varepsilon_m - m d_m) \dot{I}_o(\vec{x})$$

La distribution d'intensité transmise $J(\vec{x})$ a donc pour expression :

$$J(\vec{x}) = \dot{I}(\vec{x}) + \dot{I}'_o(\vec{x}) = m v \dot{I}_o(\vec{x}) * j_1(\vec{x}) + (1 - m\varepsilon_m - m d_m) \cdot \dot{I}_o(\vec{x})$$

Utilisant le fait que la distribution de Dirac est l'unité du produit de convolution, il est possible de mettre $\dot{I}_o(\vec{x})$ en "facteur" :

$$\begin{cases} J(\vec{x}) = \dot{I}_o(\vec{x}) * W_s(\vec{x}) & \text{avec} \\ W_s(\vec{x}) = (1 - m\varepsilon_m - m d_m) \delta_{\vec{x}(o)} + m v j_1(\vec{x}) \end{cases} \quad (21)$$

[* W (x)] est "l'opérateur de transmission" en diffusion simple.

2.2. ÉTUDE D'UN CAS DE DIFFUSION MULTIPLE [6]

Le raisonnement qui précède peut être généralisé à des cas de diffusion multiple. En effet, si un photon incident subit au plus n diffusions à la traversée de l'échantillon, il est possible d'imaginer une partition de cet échantillon en n tranches élémentaires normales à la direction de propagation, à l'intérieur de chacune desquelles la diffusion sera simple. Nous nous bornerons au cas où ces tranches sont indépendantes, c'est-à-dire où la texture de l'une quelconque d'entre elles est sans corrélation avec la texture de celles qui la précèdent ou qui la suivent. Les lois de la diffusion multiple seront alors naturellement des formes exponentielles des lois de la diffusion simple.

L'intensité transmise par la première tranche est donnée par (21) :

$$\dot{J}_1(\vec{x}) = \dot{I}_o(\vec{x}) * W_s(\vec{x}) \quad \text{avec ici :}$$

$$W_s(\vec{x}) = \left(1 - \frac{m}{n} \varepsilon_m - \frac{m}{n} d_m\right) \delta_{\vec{x}(o)} + \frac{m}{n} v j_1(\vec{x})$$

$J_1(\vec{x})$ est l'intensité incidente pour la 2ème tranche, qui transmet :

$$\dot{J}_2(\vec{x}) = \dot{J}_1(\vec{x}) * W_s(\vec{x}) = \dot{I}_0(\vec{x}) [* W_s(\vec{x})]^2$$

Au total, l'intensité transmise par l'échantillon est de la forme :

$$\dot{J}(\vec{x}) = \dot{I}_0(\vec{x}) [* W_s(\vec{x})]^n$$

Par transformation de Fourier conjuguée $\mathcal{F}_1^*$ des 2 membres, il vient :

$$\mathcal{F}_1^* \dot{J}(\vec{x}) = \mathcal{F}_1^* \dot{I}_0(\vec{x}) \cdot [\mathcal{F}_1^* W_s(\vec{x})]^n \quad (22)$$

Or, compte-tenu de la relation (20) :

$$\mathcal{F}_1^* W_s(\vec{x}) = 1 - \frac{m}{n} [\epsilon_m + d_m - vq(\vec{\xi})]$$

Lorsque la valeur de n est suffisamment grande (soit, pour une texture donnée, lorsque la charge est suffisamment grande), on peut poser :

$$[\mathcal{F}_1^* W_s(x)]^n \sim e^{-m\epsilon_m - md_m + mvq(\vec{\xi})}$$

Si l'on reprend alors les transformées directes des 2 membres de (22), on voit que l'intensité transmise par l'échantillon peut se mettre sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} J(\vec{x}) = \dot{I}_0(\vec{x}) * W_m(\vec{x}) \quad \text{avec} \\ W_m(\vec{x}) = e^{-m\epsilon_m - md_m} \mathcal{F}_1 e^{mvq(\vec{\xi})} = e^{-m\epsilon_m} \mathcal{F}_1 e^{mv[q(\vec{\xi}) - q(o)]} \end{array} \right. \quad (23)$$

Posons $Y_o(\vec{\xi}) = \mathcal{F}_1^* \dot{I}_0(\vec{x})$; la formule (23) s'écrit encore :

$$\dot{J}(\vec{x}) = e^{-m\epsilon_m} \mathcal{F}_1 Y_o(\vec{\xi}) e^{mv[q(\vec{\xi}) - q(o)]} \quad (24)$$

$[* W_m(\vec{x})]$ est "l'opérateur de transmission en diffusion multiple". Son écriture est purement formelle : on remarque en effet que $W_m(\vec{x})$ diverge quand $\vec{x}$ tend vers zéro, sous l'influence implicite d'une distribution de Dirac correspondant au résidu de faisceau primaire. Mettons ce terme en évidence :

$$W_m(\vec{x}) = e^{-m\epsilon_m - md_m} \{ \delta_{\vec{x}(o)} + \mathcal{F}_1 [e^{mvq(\vec{\xi})} - 1] \}$$

Le second terme correspond nécessairement à la distribution d'intensité diffusée, qui s'écrit donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{I}(\vec{x}) = \dot{I}_0(\vec{x}) * W_D(\vec{x}) \quad \text{avec} \\ W_D(\vec{x}) = e^{-m\epsilon_m - md_m} \mathcal{F}_1 [e^{mvq(\vec{\xi})} - 1] \end{array} \right. \quad (25)$$

ou, d'une manière équivalente :

$$\dot{I}(\vec{x}) = e^{-m\epsilon_m - md_m} \mathcal{F}_1 Y_o(\vec{\xi}) [e^{mvq(\vec{\xi})} - 1] \quad (26)$$

On vérifie que, lorsque m tend vers zéro, ce résultat redonne la formule (19). Il est donc valable quel que soit m .

Les expressions généralisées des coefficients de perte et de diffusion massiques se déduisent des valeurs prises pour $\xi = 0$ par les formes réciproques des relations (24) et (26) :

$$\varepsilon_m = \frac{1}{m} \text{Log} \frac{a_0}{a} \quad (27)$$

$$d_m = vq(0) = \frac{1}{m} \text{Log} \frac{a}{a_0} \quad (28)$$

2.3. CONCLUSION DANS L'HYPOTHÈSE D'ISOTROPIE

Lorsque la matière qui constitue l'échantillon peut être supposée isotrope à grande échelle, les arguments vectoriels des fonctions introduites se réduisent à leurs modules respectifs (qui seront représentés par les mêmes lettres que les vecteurs associés, mais non surmontées de flèches). Il n'y a dès lors plus lieu de distinguer les fonctions d'une seule variable réelle $p(r)$ et $p(t)$, $q(t)$ et $q(\xi)$, $i(s)$ et $i(h)$, etc. En outre, la transformation de Fourier n -dimensionnelle prend la forme particulière connue sous le nom de transformation de Hankel d'ordre $\frac{n-2}{2}$ [7].

Dans ces conditions, qui seront conservées partout dans la suite, la formule de réciprocité (8) entre fonction de Patterson et intensité réduite en collimation ponctuelle s'écrit :

$$i(s) = \frac{2}{s} \int_0^\infty r p(r) \sin(2\pi r s) dr \iff p(r) = \frac{2}{r} \int_0^\infty s i(s) \sin(2\pi r s) ds \quad (29)$$

En ce qui concerne l'intensité réduite en collimation linéaire, on remarque que les projections (14) et (18) ne définissent plus ici qu'une seule et même fonction :

$$j(s) = 2 \int_0^\infty i(\sqrt{s^2 + u^2}) du \quad (30)$$

Par suite, $j(s)$ peut être relié aussi bien à $q(t)$ que directement à $p(r)$ [formes "isotropes" des formules (20) et (15)] :

$$j(s) = 2 \int_0^\infty q(t) \cos(2\pi t s) dt \iff q(t) = 2 \int_0^\infty j(s) \cos(2\pi t s) ds \quad (31)$$

$$j(s) = 2\pi \int_0^\infty r p(r) \dot{J}_0(2\pi r s) ds \iff p(r) = 2\pi \int_0^\infty s j(s) \dot{J}_0(2\pi r s) ds \quad (32)$$

où $\dot{J}_0$ désigne la fonction de Bessel régulière d'ordre zéro.

En diffusion multiple, les distributions d'intensité transmise (24) et diffusée (26) s'écrivent, dans l'hypothèse d'isotropie :

$$\dot{J}(s) = 2e^{-m\varepsilon_m} \int_0^\infty Y_0(t) e^{mv[q(t)-q(0)]} \cos(2\pi t s) ds \quad (33)$$

$$\dot{I}(s) = 2e^{-m\varepsilon_m - md_m} \int_0^\infty Y_0(t) [e^{mvq(t)} - 1] \cos(2\pi t s) ds \quad (34)$$

avec

$$Y_0(t) = 2 \int_0^\infty \dot{I}_0(s) \cos(2\pi ts) ds \quad (35)$$

Soient de même $Y(t)$ et $Y_D(t)$ les transformées en cosinus respectives de $\dot{J}(s)$ et $\dot{I}(s)$:

$$Y(t) = 2 \int_0^\infty J(s) \cos(2\pi ts) ds \quad (36)$$

$$Y_D(t) = 2 \int_0^\infty \dot{I}(s) \cos(2\pi ts) ds \quad (37)$$

Les formules (33) et (34) s'inversent en :

$$q(0) - q(t) = -\frac{1}{m\nu} [m\varepsilon_m + \text{Log } Y(t) - \text{Log } Y_0(t)] \quad (38)$$

$$q(t) = \frac{1}{m\nu} \text{Log} \left[1 + e^{m\varepsilon_m + m d_m} \frac{Y_D(t)}{Y_0(t)} \right] \quad (39)$$

La troisième partie de ce travail sera entièrement consacrée à montrer comment il est possible, par ces formules, de calculer $q(t)$ à partir de la distribution d'intensité transmise $\dot{J}(s)$ qui est seule connue expérimentalement. Nous nous contenterons ici de remarquer que, dans le cas général de la diffusion multiple, il est indispensable, pour obtenir la fonction de Patterson, de chercher à inverser la projection (11), qui s'écrit, dans l'hypothèse d'isotropie :

$$q(t) = 2 \int_0^\infty p(\sqrt{t^2 + z^2}) dz \quad (40)$$

Le procédé en est connu [2]. Il conduit à :

$$p(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty q'(t) \frac{dt}{\sqrt{t^2 - r^2}} \quad (41)$$

En diffusion simple, et lorsque le faisceau direct est suffisamment étroit, la relation de proportionnalité qui existe entre $I(s)$ et $j(s)$:

$$\dot{I}(s) = m v a_0 j(s)$$

permet, par l'intermédiaire de (32), de relier directement l'intensité diffusée à la fonction de Patterson. En pratique, lorsque la diffusion est peu multiple, on peut encore appliquer cette formule, à condition toutefois de tenir compte de l'atténuation du faisceau diffusé par absorption, en remplaçant a_0 par a [5] :

$$\dot{I}(s) = m v a j(s) \quad (42)$$

En conclusion, dans l'hypothèse d'isotropie, l'analyse de Fourier de la tache centrale permet toujours, même lorsque la collimation est linéaire ou la diffusion multiple, de calculer la fonction de Patterson, qui contient tous les renseignements que peut fournir la méthode sur les substances hétérogènes étudiées.

Chapitre III

Étude générale de la fonction de Patterson

Nous nous limiterons, dans ce chapitre, au cas des solides hétérogènes statistiquement isotropes et constitués de 2 phases de densité constante : une phase dense de masse spécifique μ , repérée par l'indice 1, et une phase de densité électronique voisine de zéro, repérée par l'indice 0.

3.1. EXPRESSION DE LA FONCTION DE PATTERSON EN TERMES DE PROBABILITÉS [4]

Sur le modèle général décrit ci-dessus, et qui convient aussi bien aux solides poreux que pulvérulents, il est possible de définir quatre "probabilités de paires" $p_{00}(r)$, $p_{01}(r)$, $p_{10}(r)$ et $p_{11}(r)$ de la manière suivante : M étant un point choisi dans la phase d'indice i, $p_{ij}(r)$ désignera la probabilité pour qu'un point N, à la distance r de M, appartienne à la phase d'indice j. Soit α la "porosité", ou fraction du volume de l'échantillon occupée par la phase d'indice 0. Les 4 probabilités introduites sont liées entre elles par les relations :

$$p_{00}(r) + p_{01}(r) = 1 \quad p_{10}(r) + p_{11}(r) = 1 \quad (43)$$

$$\alpha p_{01}(r) = (1 - \alpha) p_{10}(r)$$

La fonction de Patterson du modèle se calcule alors en pondérant les 4 valeurs possibles du produit $\eta(M) \eta(N)$ par leurs probabilités respectives. Compte tenu des relations (43), il vient :

$$p(r) = \mu [\alpha - p_{10}(r)] = \mu [p_{11}(r) - (1 - \alpha)] \quad (44)$$

$$= \mu \frac{\alpha}{1 - \alpha} [1 - \alpha - p_{01}(r)] = \mu \frac{\alpha}{1 - \alpha} [p_{00}(r) - \alpha]$$

3.2. COMPORTEMENT DE LA FONCTION DE PATTERSON AU VOISINAGE DE L'ORIGINE [4]

Lorsque r prend des valeurs infiniment petites du premier ordre, les seuls couples (M, N) qui contribuent à une valeur non nulle de $p_{01}(r)$ sont constitués de points infiniment voisins de la surface (S) de séparation entre phases. Il est donc logique de s'attendre à ce que le coefficient du terme en r du développement de Mac Laurin de $p_{01}(r)$ conduise à une mesure S de cette interface.

Plus précisément (fig. 6), fixons M à la distance $x < r$ de (S), dans le milieu 0. L'ensemble des points N est la sphère (σ) de centre M et de rayon r. A l'intérieur de (σ), l'interface peut être assimilée à son plan tangent.

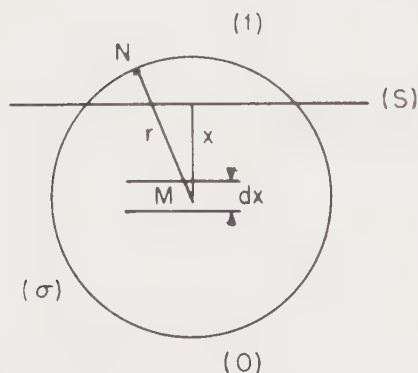


Figure 6

Pour que N appartienne au milieu 1, il faut et il suffit qu'il soit sur la portion de (σ) d'aire $2\pi r(r-x)$ située, par rapport à ce plan, du côté opposé à M. Cette situation se présente avec la probabilité :

$$\frac{2\pi r(r-x)}{4\pi r^2} = \frac{r-x}{2r}$$

Il reste, pour avoir le premier terme non nul du développement cherché :

- à multiplier par la probabilité $Sdx/V\alpha$ pour que M soit à la distance x de l'interface ;

- à intégrer le résultat de $x = 0$ à $x = r$:

$$p_{01}(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} \frac{Sr}{4\alpha V} + o(r^2)$$

On en déduit :

$$p(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} \mu \left[\alpha - \frac{Sr}{4(1-\alpha)V} + o(r^2) \right]$$

La dérivée à l'origine $p'(0)$ conduit donc à la valeur de la surface interne de l'échantillon par unité de volume de la phase dense, proportionnelle à la surface spécifique S_{sp} traditionnellement exprimée en m^2/g :

$$S_{sp}^4 (m^2/g) = -4 \cdot 10^4 \frac{p'(0)}{\mu^2} \quad (45)$$

3.3. COMPORTEMENT DE LA FONCTION DE PATTERSON AU VOISINAGE DE L'ASYMPTOTE

Lorsque r tend vers l'infini, $p_{00}(r)$ tend vers α et $p(r)$ vers zéro. Si les hétérogénéités ont une forme, une taille et une répartition parfaitement aléatoires, on peut montrer [4] que $p_{00}(r)$ reste constamment supérieur à sa limite, et que la fonction de Patterson est rigoureusement exponentielle. Dans le cas contraire, la courbe représentative de $p_{00}(r)$ présente une suite d'oscillations de part et d'autre de son asymptote, caractéristique de l'ordre à "moyenne distance".

Pour illustrer ce cas, nous avons représenté, sur la figure 7, la fonction $p_{00}(r)$ d'une population de pores sphériques égaux de diamètre D centrés aux noeuds d'un réseau cubique simple de côté c , pour 2 valeurs du rapport c/D (*).

Lorsqu'il existe au moins une valeur de r vérifiant $p_{00}(r) = 0$, le système est dit "dispersé" ou "dilué" (c'est le cas, dans notre exemple, lorsque c/D est supérieur à 2). Soit r_0 la plus petite de ces valeurs ($r_0 = D$) ; la fonction $p_{00}(r)$ est, sur $(0, r_0)$, identique à la fonction $\gamma(r)$ d'un pore isolé. Cette remarque souligne l'intérêt du calcul de $\gamma(r)$ pour des volumes géométriquement simples, susceptibles de servir d'éléments de comparaison pour préciser l'image des hétérogénéités (cf. chapitres 5 et 6).

(*) La méthode utilisée pour le tracé de la figure 7 est détaillée en annexe 2.

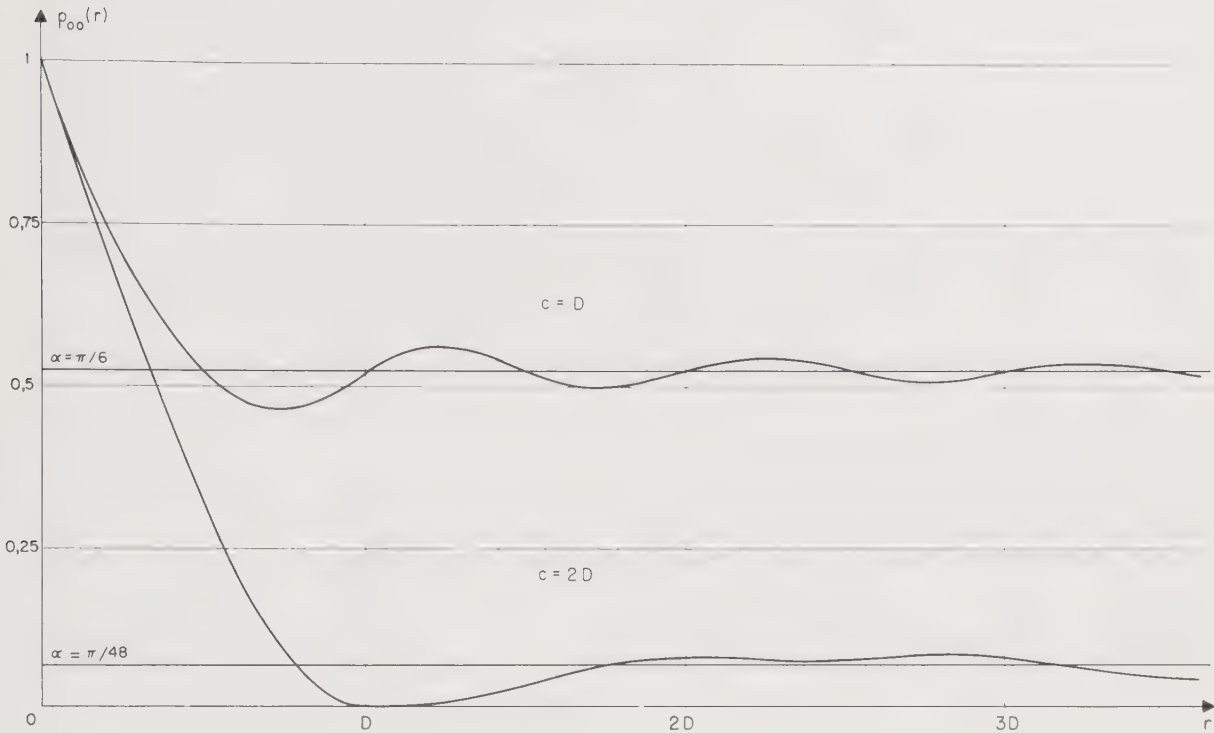


Figure 7 : Fonction de paires symétriques d'un système de pores sphériques égaux de diamètre D centrés aux nœuds d'un réseau cubique simple de maille C .

Lorsque le système est "concentré" ($c/D < 2$), la fonction $p_{00}(r)$ ne s'annule plus, et il devient difficile d'en dégager les caractéristiques d'un motif diffusant élémentaire.

3.4. INFLUENCE D'UNE MACRO-TEXTURE

Les solides qui possèdent de fines hétérogénéités de dimensions inférieures à quelques centaines d'angströms présentent le plus souvent aussi une "macro-texture" à échelle supérieure à $0,1 \mu$, sans contribution appréciable à la surface spécifique et dont il est impossible de tenir compte dans le calcul de la fonction de Patterson, par suite de limitations d'ordre expérimental qui seront détaillées plus loin (chapitre 8).

Il est, en conséquence, nécessaire de modifier l'expression (44). Pour obtenir une formule générale valable aussi bien pour les solides poreux que divisés, nous désignerons par :

- (v) , de mesure $f.V$, le volume occupé par l'ensemble des micro-hétérogénéités étudiées ;

- $\Gamma(r)$ la probabilité pour qu'un segment de longueur r , issu d'un point de (v) ait sa deuxième extrémité dans (v) .

Dans ces conditions :

$$p(r) = \mu \frac{f}{1 - \alpha} [\Gamma(r) - f] \quad (46)$$

La valeur de f se déduit de :

$$p(o) = \mu \frac{f(1 - f)}{1 - \alpha} \quad (47)$$

Dans le cas des solides poreux, la quantité $f/\bar{\mu}$ (cm^3/g), égale à $p(o)/\mu^2$ si f est petit devant 1, représente la "microporosité" par unité de masse de l'échantillon.

Il est important de noter que la forme (46) ne permet pas d'établir si la diffusion étudiée est due à des pores ou à des grains : un défaut ou un excès d'électrons par rapport à la densité moyenne interagissent de la même manière avec l'onde incidente. Il est par suite nécessaire pour conclure de faire appel à d'autres connaissances sur le solide (observations au microscope électronique par exemple).

3.5. CAS DES MODÈLES DISPERSÉS

Le modèle de texture qui conduit aux calculs les plus simples est constitué par la répétition d'un même motif (M), caractérisé du point de vue géométrique par sa fonction $\gamma(r)$ (cf. formule 4), fonction identiquement nulle pour les valeurs de r supérieures au diamètre r_o du motif. En appliquant à la formule (46) les conclusions du paragraphe 3.3, on voit que, dans l'hypothèse de la dispersion, la fonction de Patterson du modèle est liée à la fonction caractéristique du motif par :

$$p(r) = \frac{\mu f}{1 - \alpha} [\gamma(r) - f] \quad \text{pour} \quad 0 \leq r \leq r_o$$

Soit :

$$\gamma(r) = \frac{p(r) - p(r_o)}{p(o) - p(r_o)} \quad (48)$$

Si l'on suppose la dilution infinie, on a simplement :

$$p(r) = \frac{\mu f}{1 - \alpha} \gamma(r) \quad (49)$$

relation qui exprime que l'intensité diffusée par le solide est la somme des intensités diffusées par chacune des hétérogénéités.

Chapitre IV

Formes approchées de la distribution d'intensité diffusée

4.1. RECHERCHE D'UN DÉVELOPPEMENT LIMITÉ AU VOISINAGE DE L'ORIGINE

4.1.1. La loi de Guinier

On peut, de la formule (29), déduire un développement en série entière de l'intensité réduite en collimation ponctuelle $i(s)$:

$$i(s) = 2 \sum_p (-1)^p \frac{(2\pi)^{2p+1}}{(2p+1)!} s^{2p} \int_0^\infty r^{2p+2} p(r) dr$$

En se limitant aux 2 premiers termes, on voit qu'il est possible d'approcher $i(s)$ au voisinage de l'origine par une fonction de Gauss :

$$i(s) \underset{s \rightarrow 0}{\sim} \left(4\pi \int_0^\infty r^2 p(r) dr \right) \left[1 - \frac{2\pi^2 s^2}{3} \frac{\int_0^\infty r^4 p(r) dr}{\int_0^\infty r^2 p(r) dr} \right]$$

soit :

$$i(s) \underset{s \rightarrow 0}{\sim} \left(4\pi \int_0^\infty r^2 p(r) dr \right) \exp \left(- 4 \frac{\pi^2 s^2}{3} R_g^2 \right) \quad (50)$$

en définissant la longueur R_g par :

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^\infty r^4 p(r) dr}{\int_0^\infty r^2 p(r) dr}$$

Guinier [1, 2] a donné une interprétation de R_g pour une particule diffusante de forme quelconque, de centre de gravité C. Soit M un point courant, $\mu(\overrightarrow{CM})$ la différence entre la masse spécifique en M et celle du milieu extérieur :

$$R_g^2 = \frac{\int \mu(\overrightarrow{CM}) \overrightarrow{CM}^2 dv_M}{\int \mu(\overrightarrow{CM}) dv_M}$$

R_g représente donc le "rayon de giration" de la particule. Pour une sphère de rayon R :

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R.$$

4.1.2. Etude en collimation linéaire

Un développement analogue peut être effectué, pour l'intensité réduite en collimation linéaire $j(s)$, à partir de la formule (32) :

$$j(s) = 2 \sum_p (-1)^p \frac{\pi^{2p+1}}{(p!)^2} s^{2p} \int_0^\infty r^{2p+1} p(r) dr$$

Par suite, au voisinage de l'origine :

$$j(s) \underset{s \rightarrow 0}{\sim} \left(2\pi \int_0^\infty r p(r) dr \right) \exp \left[- \pi^2 s^2 \frac{\int_0^\infty r^3 p(r) dr}{\int_0^\infty r^2 p(r) dr} \right]$$

Luzzati [10] a défini, à partir de cette relation, et par analogie avec la formule (50), un "rayon de giration apparent" R_a :

$$j(s) \underset{s \rightarrow 0}{\sim} j(0) \exp \left(- \frac{4\pi^2 s^2}{3} R_a^2 \right)$$

dont il est possible de déduire R_g [11]. Pour une particule sphérique, on trouve directement :

$$R_a^2 = \frac{15}{14} R_g^2.$$

Nous retiendrons de ce paragraphe, par l'intermédiaire de la formule (42), que la distribution d'intensité diffusée, en collimation linéaire, par une population de *très fines hétérogénéités* (limitation imposée par les hypothèses "diffusion simple" et "faisceau direct infiniment étroit devant le faisceau diffusé") peut être approchée, au voisinage de l'origine, par une loi de Gauss.

4.2. RECHERCHE D'UNE FORME ASYMPTOTIQUE

4.2.1. La loi de Porod en diffusion simple

Nous commencerons par chercher une forme asymptotique de $i(s)$.

Posant $\alpha = -2i\pi s$ dans la formule (29), on constate que $si(s)$ est partie imaginaire de :

$$g(\alpha) = \int_0^\infty 2rp(r) e^{-\alpha r} dr$$

qui est une transformée de Laplace particulière de la fonction $2rp(r)$. On peut donc utiliser la propriété suivante [7, 12] :

La transformée de Laplace de la série entière $f(r) = \sum_0^\infty a_n r^n$, de rayon de convergence infini, est :

$$g(\alpha) = \sum_0^\infty \frac{a_n n!}{\alpha^{n+1}}$$

sous réserve d'existence, pour cette dernière série, d'un rayon de convergence non nul.

En conséquence, la connaissance des premiers coefficients $a_0, a_1, \dots$ qui détermine l'allure de $f(r)$ au voisinage de $r = 0$, permet de trouver l'allure asymptotique de $g(\alpha)$.

Dans le cas présent :

$$f(r) \equiv 2rp(r) = 2p(0)r + 2p'(0)r^2 + \dots$$

Par suite :

$$g(-2i\pi s) \underset{s \rightarrow \infty}{\sim} 2 \left[\frac{p(0)}{(-2i\pi s)^2} + \frac{2p'(0)}{(-2i\pi s)^3} + \dots \right]$$

et, en ce qui concerne la partie imaginaire seule :

$$\text{si}(s) \underset{s \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{p'(0)}{2\pi^3 s^3}$$

L'existence d'une dérivée à l'origine non nulle de la fonction de Patterson (cf. formule 45) entraîne donc que la fonction $i(s)$ décroît, pour les grandes valeurs de l'angle de diffusion, suivant la puissance quatrième de cet angle. Ce résultat a été établi pour la première fois par Porod [3].

La forme correspondante de l'intensité réduite en collimation linéaire s'en déduit [2] par l'intermédiaire de la projection (30) :

$$j(s) \underset{s \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{p'(0)}{2\pi^3} \int_0^\infty \frac{du}{(s^2 + u^2)^2} \quad \text{soit} \quad j(s) \underset{s \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{p'(0)}{8\pi^2 s^3}$$

Cette loi est valable suffisamment loin du faisceau primaire pour qu'on puisse négliger l'influence de la largeur de ce faisceau et calculer l'intensité diffusée par la formule (42) :

$$I(s) \underset{s \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{mva p'(0)}{8\pi^2 s^3} \quad (51)$$

En diffusion simple ou peu multiple, l'intensité diffusée en collimation linéaire décroît donc asymptotiquement suivant la puissance troisième de l'angle de diffusion.

4.2.2. Loi de Porod en diffusion multiple

La zone en s^{-3} de la distribution d'intensité diffusée correspond aux photons qui ont subi, lors de la traversée d'un échantillon mince, les déviations les plus importantes.

La probabilité de ces déviations importantes reste toutefois très faible et l'on conçoit qu'à la traversée d'un échantillon épais, les photons les plus déviés sont encore essentiellement ceux qui n'ont subi qu'une seule déviation importante, accompagnée de plusieurs autres déviations d'amplitude négligeable devant celle-ci. En conséquence, la loi de Porod doit rester valable quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon.

Deuxième partie

Détermination des spectres d'hétérogénéités

Nous avons cherché dans cette deuxième partie, à déduire explicitement de la fonction de Patterson des "spectres d'hétérogénéités" : fonctions que l'on puisse rapprocher notamment des lois granulométriques obtenues en microscopie électronique, ou des distributions de rayons de pores calculées à partir des isothermes d'adsorption d'azote [13].

Nous avons voulu éviter de donner à ces distributions des formes mathématiques *a priori* mais il nous est apparu indispensable, dans le cours du calcul, de supposer semblables entre elles les différentes hétérogénéités appartenant à une même échelle de texture.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude complète des systèmes de sphères. Dans le chapitre 6, nous proposons des extensions à des systèmes de particules de forme quelconque.

Chapitre V

Étude des systèmes d'hétérogénéités sphériques

5.1. FONCTION CARACTÉRISTIQUE MOYENNE

La fonction caractéristique $\gamma_D(r)$ d'une sphère de diamètre D est connue [2]. Elle se calcule à partir du volume commun à 2 sphères égales dont les centres sont distants de r :

$$\gamma_D(r) = 1 - \frac{3}{2} \frac{r}{D} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{D} \right)^3 \quad \text{pour} \quad 0 \leq r \leq D$$

$$\gamma_D(r) = 0 \quad \text{pour} \quad r > D$$

Soit alors un système de sphères non toutes identiques, de diamètre maximal r_0 , et $f_v(D)$. ΔD la fraction de leur volume total intérieure aux sphères de diamètre compris entre D et $D + \Delta D$. $f_v(D)$ est, par définition, la "fonction de distribution en volume" des diamètres de sphères.

Nous définirons une "fonction caractéristique moyenne" $\bar{\gamma}(r)$ par la probabilité pour qu'un segment de longueur r issu d'un point de l'une *quelconque* des sphères du système ait sa deuxième extrémité à l'intérieur de cette *même* sphère. Cette fonction apparaît comme une moyenne "pondérée en volume" des fonctions $\gamma_D(r)$ associées aux différents diamètres :

$$\bar{\gamma}(r) = \int_0^{r_0} \gamma_D(r) f_v(D) dD = \int_r^{r_0} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{r}{D} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{D} \right)^3 \right] f_v(D) dD \quad (52)$$

Lorsque le modèle est dispersé (au sens donné à ce terme au paragraphe 3.3), sa fonction de Patterson est liée à $\bar{\gamma}(r)$ par la formule (48) - en y remplaçant γ par $\bar{\gamma}$. Si la dispersion est infinie, on retrouve l'expression de $p(r)$ donnée par Soulé [5].

5.2. FONCTION DE DISTRIBUTION EN VOLUME [14]

L'inversion de la formule (52) se réalise facilement par dérivations successives :

$$\bar{\gamma}'(r) = - \frac{3}{2} \int_r^{r_0} \left(1 - \frac{r^2}{D^2} \right) \frac{f_v(D)}{D} dD \quad (53)$$

$$\bar{\gamma}''(r) = 3r \int_r^{r_0} \frac{f_v(D)}{D^3} dD \quad (54)$$

D'où :

$$f_v(D) = -\frac{D^3}{3} \frac{d}{dD} \left[\frac{\bar{\gamma}''(D)}{D} \right] = \frac{D}{3} [\bar{\gamma}''(D) - D\bar{\gamma}'''(D)] \quad (55)$$

Les moments successifs de $f_v(D)$ s'en déduisent. En particulier :

$$\begin{cases} M_{1v} = \int_0^{r_0} D f_v(D) dD = \frac{8}{3} \int_0^{r_0} \bar{\gamma}(r) dr \\ M_{2v} = \int_0^{r_0} D^2 f_v(D) dD = 10 \int_0^{r_0} r \bar{\gamma}(r) dr \end{cases} \quad (56)$$

5.3. FONCTION DE DISTRIBUTION EN SURFACE [14] ET LOI GRANULOMÉTRIQUE

On peut définir et calculer, de manière analogue, des fonctions de distribution "en surface" $f_s(D)$ et "en nombre" $f_N(D)$, cette dernière étant généralement désignée sous le nom de "loi granulométrique" [5]. Nous déduirons ici leurs expressions de celle de $f_v(D)$ en remarquant que :

$$f_s(D) = \frac{f_v(D)}{D} \Bigg/ \int_0^{r_0} \frac{f_v(D)}{D} dD \quad f_N(D) = \frac{f_v(D)}{D^3} \Bigg/ \int_0^{r_0} \frac{f_v(D)}{D^3} dD$$

Les intégrales qui figurent aux dénominateurs se calculent par exemple à partir de (55) :

$$\begin{aligned} \int_0^{r_0} \frac{f_v(D)}{D} dD &= -\frac{1}{3} \int_0^{r_0} D^2 \frac{d}{dD} \left[\frac{\bar{\gamma}''(D)}{D} \right] dD = -\frac{1}{3} \left[D\bar{\gamma}''(D) \right]_0^{r_0} + \frac{2}{3} [\bar{\gamma}'(D)]_0^{r_0} \\ \int_0^{r_0} \frac{f_v(D)}{D^3} dD &= -\frac{1}{3} \int_0^{r_0} \frac{d}{dD} \left[\frac{\bar{\gamma}''(D)}{D} \right] dD = -\frac{1}{3} \left[\frac{\bar{\gamma}''(D)}{D} \right]_0^{r_0} \end{aligned}$$

On peut simplifier ces expressions, en y introduisant les conséquences suivantes des formules (53) et (54) :

$$\bar{\gamma}'(r_0) = 0, \quad \bar{\gamma}''(0) = \bar{\gamma}'''(r_0) = 0$$

De plus :

$$\frac{\bar{\gamma}''(D)}{D} \underset{D \rightarrow 0}{\sim} \frac{\bar{\gamma}''(0)}{D} + \bar{\gamma}'''(0) + \dots \quad \text{soit ici : } \lim_{D \rightarrow 0} \frac{\bar{\gamma}''(D)}{D} = \bar{\gamma}'''(0)$$

Au total :

$$\int_0^{r_0} \frac{f_v(D)}{D} dD = -\frac{2}{3} \bar{\gamma}'(0) \quad \int_0^{r_0} \frac{f_v(D)}{D^3} dD = \frac{1}{3} \bar{\gamma}'''(0)$$

D'où :

$$f_s(D) = \frac{D^2}{2\bar{\gamma}'(0)} \frac{d}{dD} \left[\frac{\bar{\gamma}''(D)}{D} \right] = -\frac{1}{2\bar{\gamma}'(0)} [\bar{\gamma}''(D) - D\bar{\gamma}'''(D)] \quad (57)$$

$$f_N(D) = -\frac{1}{\bar{\gamma}'''(0)} \frac{d}{dD} \left[\frac{\bar{\gamma}''(D)}{D} \right] = \frac{1}{D^2 \bar{\gamma}'''(0)} [\bar{\gamma}''(D) - D\bar{\gamma}'''(D)] \quad (58)$$

On en déduit les principaux moments ci-dessous :

$$M_{1s} = \int_0^{r_0} D f_s(D) dD = -\frac{3}{2 \bar{\gamma}'(o)} \quad (59)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{1N} = \int_0^{r_0} D f_N(D) dD = \frac{1}{\bar{\gamma}''''(o)} \int_0^{r_0} \frac{\bar{\gamma}''(r)}{r} dr \\ M_{2N} = \int_0^{r_0} D^2 f_N(D) dD = -2 \frac{\bar{\gamma}'(o)}{\bar{\gamma}''''(o)} \\ M_{3N} = \int_0^{r_0} D^3 f_N(D) dD = M_{1s} \cdot M_{2N} = \frac{3}{\bar{\gamma}''''(o)} \\ M_{4N} = \int_0^{r_0} D^4 f_N(D) dD = M_{1v} \cdot M_{3N} = \frac{8}{\bar{\gamma}''''(o)} \int_0^{r_0} \bar{\gamma}(r) dr \\ M_{5N} = \int_0^{r_0} D^5 f_N(D) dD = M_{2v} \cdot M_{3N} = \frac{30}{\bar{\gamma}''''(o)} \int_0^{r_0} r \bar{\gamma}(r) dr \end{array} \right. \quad (60)$$

Remarques :

1/ Les expressions (56), (59), et (60), jointes à la relation (48), entre $p(r)$ et $\bar{\gamma}(r)$, généralisent au cas où le système est dispersé sans être *infinitement* dispersé, les "diamètres moyens" obtenus par Soulé [5] :

$$\begin{aligned} \frac{M_{3N}}{M_{2N}} = M_{1s} = -\frac{3}{2} \frac{p(o)}{p'(o)} \quad \frac{M_{4N}}{M_{3N}} = M_{1v} = \frac{4}{3} \frac{q(o)}{p(o)} \\ \frac{M_{5N}}{M_{4N}} = \frac{M_{2v}}{M_{1v}} = \frac{15}{4\pi} \frac{j(o)}{q(o)} \end{aligned} \quad (61)$$

En outre, notre procédé de calcul nous a permis d'atteindre les premiers moments de la distribution numérique.

2/ Nous avons supposé jusqu'ici $\bar{\gamma}(r)$ trois fois dérivable au sens des fonctions. Il n'en est pas nécessairement ainsi, en raison des discontinuités de $\bar{\gamma}''(r)$ que peut introduire, par exemple, l'existence de sous-populations constituées de sphères égales. L'emploi de dérivées au sens des distributions permet d'en tenir compte, en faisant apparaître dans les expressions de f_v , f_s et f_N , les distributions de Dirac correspondant à ces discontinuités.

5.4. FONCTIONS DE RÉPARTITION [14]

Les fonctions de répartition "en volume" $F_v(D)$, "en surface" $F_s(D)$ et "en nombre" $F_N(D)$ associées aux fonctions de distribution calculées ci-dessus s'en déduisent au moyen d'intégrations par parties :

$$F_v(D) = \int_0^D f_v(r) dr = 1 - \bar{\gamma}(D) + D \bar{\gamma}'(D) - \frac{D^2}{3} \bar{\gamma}''(D) \quad (62)$$

$$F_s(D) = \int_0^D f_s(r) dr = 1 - \frac{\bar{\gamma}'(D)}{\bar{\gamma}'(o)} + \frac{D}{2} \frac{\bar{\gamma}''(D)}{\bar{\gamma}'(o)} \quad (63)$$

$$F_N(D) = \int_0^D f_N(r) dr = 1 - \frac{\bar{\gamma}''(D)}{D \bar{\gamma}''''(o)} \quad (64)$$

5.5 FONCTION DE DISTRIBUTION DES LONGUEURS DE CORDES

Les distributions que nous avons introduites jusqu'ici reposent toutes sur le groupement $\bar{\gamma}''(D) - D\bar{\gamma}'''(D)$. Une fonction d'une tout autre nature est la distribution numérique $\varphi(r)$ des cordes de longueur r s'appuyant sur le contour des particules, "pour toutes les directions et pour l'ensemble des particules" [2, 15]. Elle s'exprime en fonction de $\bar{\gamma}''(r)$, indépendamment de toute hypothèse de géométrie, par :

$$\varphi(r) = - \frac{\bar{\gamma}''(r)}{\bar{\gamma}''(0)} \quad (65)$$

Par comparaison avec la formule (57), on voit que :

$$f_s(r) = \frac{1}{2} [\varphi(r) - r \varphi'(r)]$$

Cette relation met en évidence une transformation géométrique simple permettant de déduire $f_s(r)$ de $\varphi(r)$ et réciproquement.

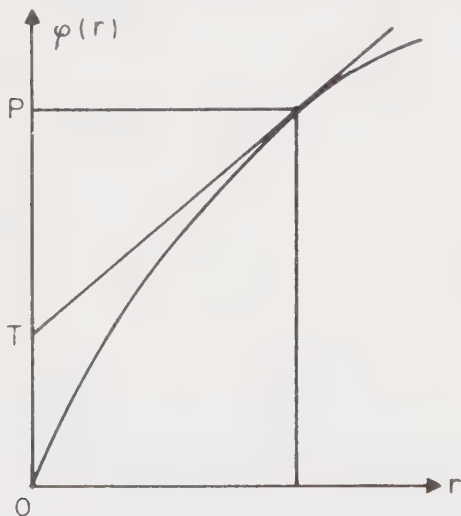


Figure 8

Avec les notations de la figure 8 :

$$\overline{OP} = \varphi(r) \quad \overline{TP} = r \varphi'(r) \quad \overline{OT} = 2 f_s(r)$$

La forme dérivée :

$$f'_s(r) = - \frac{1}{2} r \varphi''(r)$$

montre que la concavité de $\varphi(r)$ est tournée vers les ordonnées négatives partout où $f_s(r)$ croît. C'est en particulier le cas au voisinage de l'origine pour les populations de sphères considérées ici. Nous verrons qu'il en est de même pour tous les exemples de formes non sphériques qui font l'objet du chapitre suivant.

Ce résultat permet de préciser le tracé de $\varphi(r)$.

Chapitre VI

Étude des systèmes d'hétérogénéités de forme quelconque

6.1. CAS GÉNÉRAL DES PARTICULES DE GÉOMÉTRIE SEMBLABLE

Nous supposons que les différentes particules qui constituent le système étudié peuvent se déduire les unes des autres par similitude. Soit alors Δ la plus grande distance de 2 points d'une particule donnée ("diamètre" au sens de la théorie des ensembles). La fonction caractéristique de cette particule, qui a pour support $(0, \Delta)$, sera notée $\gamma_{\Delta}(r)$. Si r_0 désigne la valeur maximale de Δ dans le système, il vient encore, comme au paragraphe 5.1. :

$$\bar{\gamma}(r) = \int_r^{r_0} \gamma_{\Delta}(r) f_{1v}(\Delta) d\Delta \quad (52\text{-bis})$$

où $f_{1v}(\Delta)$ est la fonction de distribution en volume du diamètre Δ . Nous nous posons ici le problème général de l'inversion de cette formule (calcul de f_{1v} connaissant $\bar{\gamma}$) pour différentes formes de particules.

Un procédé déjà utilisé par Soulé [5] pour des populations de sphères permet de déduire de (52-bis) les moments successifs M_{nv} de f_{1v} . Multipliant les 2 membres par r^n ($n \geq 0$) et intégrant de 0 à r_0 , il vient :

$$\int_0^{r_0} r^n \bar{\gamma}(r) dr = \int_0^{r_0} r^n dr \int_r^{r_0} \gamma_{\Delta}(r) f_{1v}(\Delta) d\Delta = \int_0^{r_0} f_{1v}(\Delta) d\Delta \int_0^{\Delta} r^n \gamma_{\Delta}(r) dr$$

Or, l'hypothèse de similitude permet d'exprimer $\gamma_{\Delta}(r)$, quel que soit Δ , à partir de la fonction caractéristique d'une particule semblable de diamètre unité :

$$\gamma_{\Delta}(r) = \gamma_1\left(\frac{r}{\Delta}\right)$$

Dans ces conditions :

$$\int_0^{\Delta} r^n \gamma_{\Delta}(r) dr = \Delta^{n+1} \int_0^1 \xi^n \gamma_1(\xi) d\xi$$

Posant

$$\alpha_{n+1} = \int_0^1 \xi^n \gamma_1(\xi) d\xi$$

il vient :

$$\int_0^{r_0} r^n \bar{\gamma}(r) dr = \alpha_{n+1} \int_0^{r_0} \Delta^{n+1} f_{1v}(\Delta) d\Delta$$

Soit :

$$M_{nv} = \frac{1}{\alpha_n} \int_0^{r_0} r^{n-1} \bar{\gamma}(r) dr \quad (n \geq 1)$$

Pour calculer f_{1v} à partir de la succession de ses moments ainsi déterminée, on fait intervenir sa transformée de Fourier $\psi(u)$, "fonction caractéristique de la distribution" au sens des probabilités :

$$\psi(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{1v}(\Delta) e^{iu\Delta} d\Delta$$

Le développement de $\psi(u)$ en puissances croissantes de u s'exprime en effet en fonction des M_{nv} :

$$\psi(u) = 1 + iuM_{1v} + \frac{(iu)^2}{2!} M_{2v} + \dots + \frac{(iu)^n}{n!} M_{nv} + \dots$$

soit encore :

$$\begin{aligned} \psi(u) &= 1 + \frac{i u}{\alpha_1} \int_0^{r_0} \bar{\gamma}(r) dr + \frac{(iu)^2}{2! \alpha_2} \int_0^{r_0} r \bar{\gamma}(r) dr + \dots + \frac{(iu)^n}{n! \alpha_n} \int_0^{r_0} r^{n-1} \bar{\gamma}(r) dr + \dots \\ &= 1 + \int_0^{r_0} \bar{\gamma}(r) \left[\frac{i u}{\alpha_1} + \frac{(iu)^2 r}{2! \alpha_2} + \dots + \frac{(iu)^n r^{n-1}}{n! \alpha_n} + \dots \right] dr \\ &= 1 + \int_0^{r_0} e^{i u r} \bar{\gamma}(r) \left[i u \beta_1 + \frac{(iu)^2}{2!} \beta_2 r + \dots + \frac{(iu)^n}{n!} \beta_n r^{n-1} + \dots \right] dr \end{aligned}$$

les coefficients β_n étant définis par :

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{1}{\alpha_1} \quad \beta_2 = \frac{1}{\alpha_2} - \frac{2}{\alpha_1} \dots \\ \beta_n &= \frac{1}{\alpha_n} - \frac{n}{\alpha_{n-1}} + \dots + (-1)^p \frac{C_n^p}{\alpha_{n-p}} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{n}{\alpha_1} \end{aligned}$$

Si $\gamma_1(\xi)$ est un polynôme de degré m : $\gamma_1(\xi) = (1 - \xi)^m$, solution qui peut être envisagée pour le calcul numérique, on peut établir l'expression suivante de β_n :

$$\beta_n = \frac{1}{m!} \frac{d^{m-1}}{d\xi^{m-1}} [\xi^m (\xi - 1)^n]_{\xi=1}$$

Par suite tous les coefficients β_n sont nuls pour n supérieur à $m - 1$.

Une fois calculé $\psi(u)$, f_{1v} s'en déduit par inversion de Fourier :

$$f_{1v}(\Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iu\Delta} \psi(u) du$$

Les fonctions de distribution en surface $f_{1s}(\Delta)$ et en nombre $f_{1N}(\Delta)$ s'obtiennent ensuite comme précédemment (§ 5.3.).

L'application de cette méthode générale est évidemment beaucoup moins commode que celle de la formule (55) valable pour le cas des sphères. C'est pourquoi, ne connaissant pas *a priori* la forme des particules, nous avons préféré employer systématiquement cette dernière. Mais il était nécessaire auparavant d'étudier la perturbation apportée à la fonction f_v (ou F_v) par d'éventuels écarts à la forme sphérique, ce qui fait l'objet des paragraphes suivants :

6.2. SYSTÈMES D'ELLIPSOÏDES DE RÉVOLUTION IDENTIQUES ET SANS ORIENTATION PRÉFÉRENTIELLE

Lorsque les particules ne présentent plus la symétrie sphérique, le calcul de la fonction caractéristique se complique considérablement. Il se fait à partir de la formule générale (avec les notations du paragraphe 1.3.1.) :

$$\gamma(r) = \frac{1}{4\pi} \int \gamma(\vec{r}) d\Omega = \frac{1}{4\pi V} \int V(\vec{r}) d\Omega$$

où $d\Omega$ est l'élément d'angle solide. L'intégrale consiste en une moyenne de $V(\vec{r})$ pour toutes les orientations du vecteur $\vec{r}$, son module restant constamment égal à r . Lorsque la particule présente un axe de révolution, on a, en désignant par φ la "déclinaison" relative à cet axe :

$$\gamma(r) = \frac{1}{2V} \int_{-\pi}^{+\pi} V(r, \varphi) \cos \varphi d\varphi \quad (66)$$

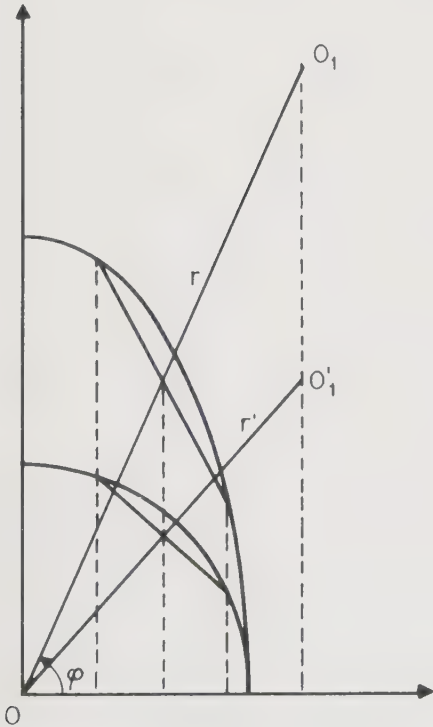


Figure 9

Soit alors l'ellipsoïde de révolution défini par :

a : longueur de l'axe de révolution ;

b : diamètre de la section par le plan de symétrie normal à l'axe de révolution.

Cet ellipsoïde peut être déduit par une affinité de rapport $k = a/b$ de la sphère de même centre et de diamètre b . Par suite, le volume $V(r, \varphi)$ commun à 2 ellipsoïdes se déduisant par la translation $\vec{r}(r, \varphi)$ est égal à k fois le volume $V(r')$ commun à 2 sphères de diamètre b dont les centres sont séparés par la distance r' telle que (fig. 9) :

$$r' = r \left(\cos^2 \varphi + \frac{1}{k^2} \sin^2 \varphi \right)^{\frac{1}{2}}$$

En conséquence :

$$\gamma(r) = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{r}{b} \left(\cos^2 \varphi + \frac{1}{k^2} \sin^2 \varphi \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{b} \right)^3 \left(\cos^2 \varphi + \frac{1}{k^2} \sin^2 \varphi \right)^{\frac{3}{2}} \right] \cos \varphi d\varphi$$

avec les valeurs suivantes des bornes φ_1 et φ_2 :

* cas $a > b$ (ellipsoïde allongé)

$$\varphi_1 = 0 \quad \text{pour} \quad r \leq b$$

$$\varphi_1 = \text{Arc cos} \sqrt{\frac{a^2 - r^2}{r^2(k^2 - 1)}} \quad \text{pour} \quad b \leq r \leq a$$

$$\varphi_2 = \frac{\pi}{2} \quad \forall r$$

* cas $a < b$ (ellipsoïde aplati)

$$\varphi_1 = 0 \quad \forall r$$

$$\varphi_2 = \frac{\pi}{2} \quad \text{pour} \quad r \leq a$$

$$\varphi_2 = \text{Arc cos} \sqrt{\frac{a^2 - r^2}{r^2(k^2 - 1)}} \quad \text{pour} \quad a \leq r \leq b$$

$\gamma(r)$ a été calculé sur ordinateur par la méthode de Villarceau [16], pour diverses valeurs de a et b . Les fonctions F_v correspondantes sont représentées sur la figure 10 ; elles sont identiquement nulles pour r inférieur au petit axe de l'ellipse méridienne, et égales à 1 pour r supérieur au grand axe. Nous avons tracé en outre (fig. 11) les fonctions $\varphi(r)$ de l'ellipsoïde allongé ($a = 150 \text{ \AA}$; $b = 100 \text{ \AA}$) et de l'ellipsoïde aplati ($a = 100 \text{ \AA}$, $b = 150 \text{ \AA}$).

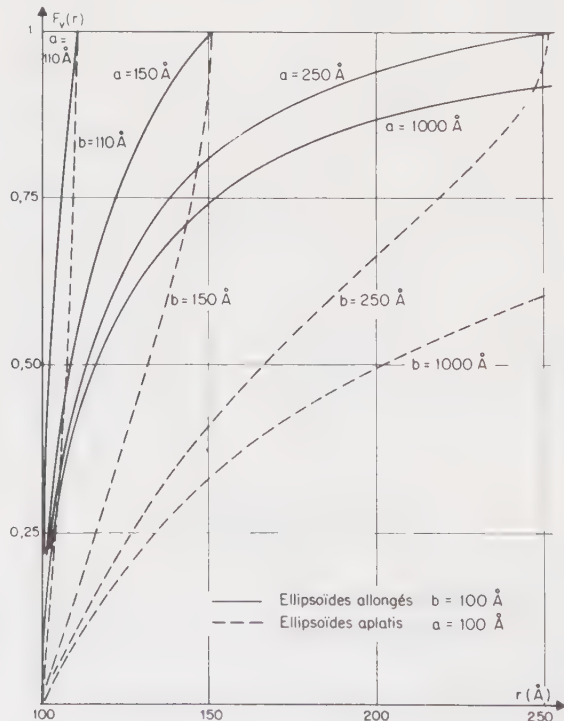


Figure 10

6.3. SYSTÈME DE BÂTONNETS OU DE DISQUES IDENTIQUES SANS ORIENTATION PRÉFÉRENTIELLE

Soit un cylindre de révolution de hauteur H dont la section droite a pour diamètre D .

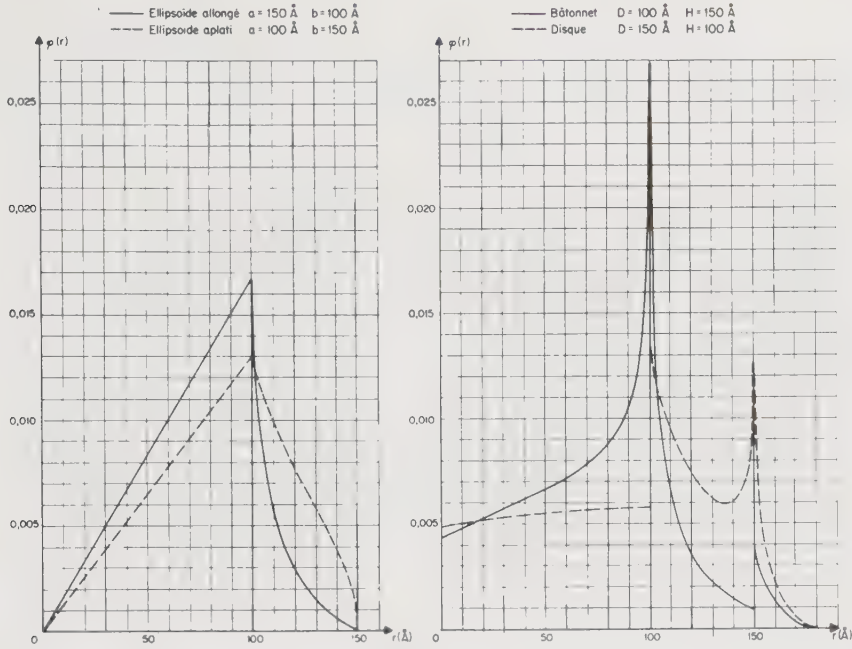


Figure 11

Appliquant à nouveau la formule (66), on obtient facilement, avec les notations de la figure 11 :

$$\gamma(r) = \frac{1}{\pi} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (2\theta - \sin 2\theta) \left(1 - \frac{r}{H} \sin \varphi\right) \cos \varphi d\varphi$$

où

$$\theta = \text{Arc cos } \frac{r \cos \varphi}{D}$$

avec les valeurs suivantes des bornes φ_1 et φ_2 :

* cas $D < H$ (bâtonnet) :

$$\varphi_1 = 0 \quad \varphi_2 = \frac{\pi}{2} \quad \text{pour } 0 \leq r \leq D$$

$$\varphi_1 = \text{Arc cos } \frac{D}{r} \quad \varphi_2 = \frac{\pi}{2} \quad \text{pour } D \leq r \leq H$$

$$\varphi_1 = \text{Arc cos } \frac{D}{r} \quad \varphi_2 = \text{Arc sin } \frac{H}{r} \quad \text{pour } H \leq r \leq (H^2 + D^2)^{\frac{1}{2}}$$

* cas $H < D$ (disque) :

$$\varphi_1 = 0 \quad \varphi_2 = \frac{\pi}{2} \quad \text{pour } 0 \leq r \leq H$$

$$\varphi_1 = 0 \quad \varphi_2 = \text{Arc sin } \frac{H}{r} \quad \text{pour } H \leq r \leq D$$

$$\varphi_1 = \text{Arc cos } \frac{D}{r} \quad \varphi_2 = \text{Arc sin } \frac{H}{r} \quad \text{pour } D \leq r \leq (H^2 + D^2)^{\frac{1}{2}}$$

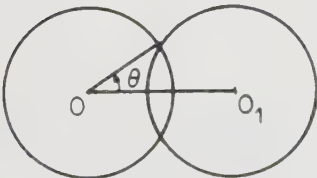
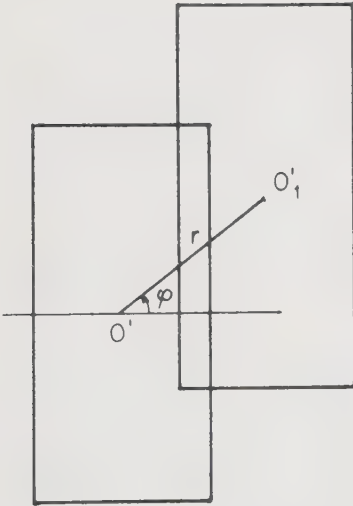


Figure 12

Ici encore, $\gamma(r)$ a été calculé sur ordinateur pour diverses valeurs de D et de H . Les fonctions F_v ont été portées sur la figure 13, les fonctions $\varphi(r)$ du bâtonnet ($D = 100 \text{ \AA}$; $H = 150 \text{ \AA}$) et du disque ($D = 150 \text{ \AA}$; $H = 100 \text{ \AA}$) sur la figure 11. Toutes ces fonctions présentent 2 singularités aux abscisses D et H .

6.4. CONCLUSION

Les courbes des figures 10 et 13 permettent de voir que la fonction F_v d'un système *quelconque* de disques ou d'ellipsoïdes très aplatis ne pourra pas être interprétée en termes de répartition d'une longueur caractéristique de ces particules. Il sera donc indispensable d'appliquer alors la méthode générale, et de calculer F_{1v} . Par contre, la fonction F_v d'un bâtonnet isolé diffère relativement peu d'un échelon unité à une abscisse légèrement supérieure au diamètre de sa section droite ; il sera donc possible d'assimiler les fonctions F_v et F_s d'un système de bâtonnets semblables aux répartitions des diamètres de sections droite. En particulier, si l'on considère un solide microporeux dont tous les pores sont ouverts et assimilables à des canaux cylindriques longs, ces fonctions seront directement comparables aux répartitions de diamètres de pores calculées, par exemple, par la méthode de B.J.H. [13].

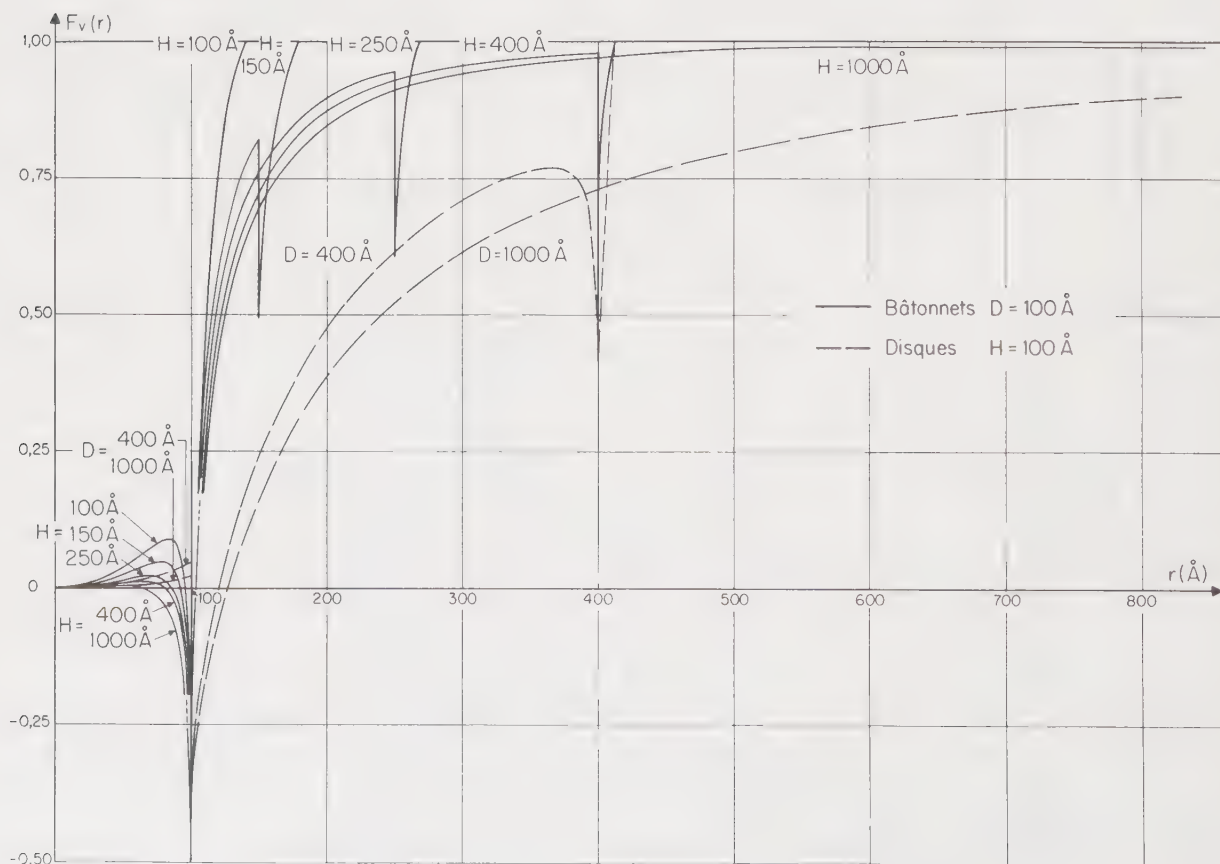


Figure 13

6.5. INFLUENCE DES ARÊTES

La comparaison des résultats obtenus pour des particules "arrondies" (sphères et ellipsoïdes) et pour des particules présentant des arêtes vives (bâtonnets et disques) suggère quelques remarques générales concernant l'influence de ces arêtes :

1/ En présence d'arêtes, la distribution $\varphi(r)$ ne tend pas vers zéro quand r tend vers zéro [15], mais vers une valeur positive que l'on conçoit proportionnelle à la longueur $\mathcal{L}$ de la "ligne d'arête" par unité de surface de l'échantillon, et fonction de l'angle des plans tangents à l'interface le long de cette ligne.

Parallèlement, la dérivée seconde à l'origine de la fonction caractéristique est différente de 0, et proportionnelle à $\mathcal{L}/V$. Par exemple, pour un disque ou un bâtonnet :

$$\gamma'(0) = -\left(\frac{1}{D} + \frac{1}{2H}\right) \quad \gamma''(0) = \frac{8}{3\pi DH} = \frac{1}{3\pi} \frac{\mathcal{L}}{V}$$

$$\varphi(0) = \frac{16}{3\pi(2H + D)} = \frac{4}{3\pi} \frac{\mathcal{L}}{S}$$

Pour un parallélépipède rectangle de côtés a , b , c :

$$\gamma'(0) = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \right) \quad \gamma''(0) = \frac{4}{3\pi} \left(\frac{1}{ab} + \frac{1}{bc} + \frac{1}{ca} \right) = \frac{1}{3\pi} \frac{\mathcal{L}}{V}$$

$$\varphi(0) = \frac{8}{3\pi} \frac{a + b + c}{ab + bc + ca} = \frac{4}{3\pi} \frac{\mathcal{L}}{S}$$

2/ En conséquence de ces propriétés, la présence éventuelle d'arêtes se traduit de la manière suivante sur f_N , f_s et f_v :

$f_N(D)$ tend vers l'infini quand D tend vers zéro ;

$f_s(D)$ présente à l'origine une valeur non nulle : $f_s(0) = \frac{1}{2} \varphi(0)$;

$f_v(D)$ présente à l'origine une tangente de pente non nulle.

Ce sera par suite sur cette dernière fonction que l'influence des arêtes sera le moins sensible.

6.6. INFLUENCE DE LA COMPACITÉ

Dans le cas de systèmes non dispersés, les formules établies dans cette deuxième partie sont encore valables, mais dépourvues d'intérêt pratique puisqu'on ne peut plus déduire de la fonction de Patterson la fonction $\bar{\gamma}(r)$ d'une particule élémentaire.

Il est possible de tourner la difficulté en considérant un ensemble de 2, 3, ... n particules agglomérées, ou même la totalité du système, comme le motif de base dont on calculera la fonction caractéristique.

Nous avons choisi deux exemples :

6.6.1. Amas de sphères :

Le procédé développé en annexe 2 nous a déjà permis de tracer $\gamma(r)$ pour un système compact de sphères égales disposées aux noeuds d'un réseau cubique. Nous l'avons

encore appliqué à un système dispersé d'amas constitués chacun de 2, 3, 4, ... 8 sphères de diamètre unité, en nous intéressant à l'influence de l'empilement sur les valeurs de f_v .

On constate que cette influence se traduit par la superposition au spectre "principal" (distribution de Dirac à l'abscisse unité) d'un spectre "parasite" oscillant, qui comporte en particulier (fig. 14) un ou plusieurs pics entre 0 et 1. On observe simultanément une valeur non nulle de $\bar{\gamma}''(0)$, bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler ici d'un effet d'arêtes : La longueur ℓ introduite au paragraphe précédent reste nulle ; elle se trouve donc nécessairement divisée, dans l'expression de $\bar{\gamma}''(0)$, par un second terme nul (facteur lié à l'angle des plans tangents à l'interface).

6.6.2. Réseau cubique de canaux à section carrée de côté R et de maille L + R (fig. 15).

Soient $\vec{u}$, $\vec{v}$, $\vec{w}$ les vecteurs unitaires des axes (parallèles aux arêtes des canaux). Le volume intérieur au système qui appartient en propre à une maille est :

$$V_0 = R^3 + 3LR^2$$

Considérons successivement 3 déplacements de l'ensemble, caractérisés par les vecteurs $\vec{r}_1 = x\vec{u}$, $\vec{r}_2 = x\vec{u} + y\vec{v}$, $\vec{r} = x\vec{u} + y\vec{v} + z\vec{w}$, et calculons, pour une maille, le volume commun avec le motif initial. Si x , y , z , sont tous trois inférieurs à R, on a :

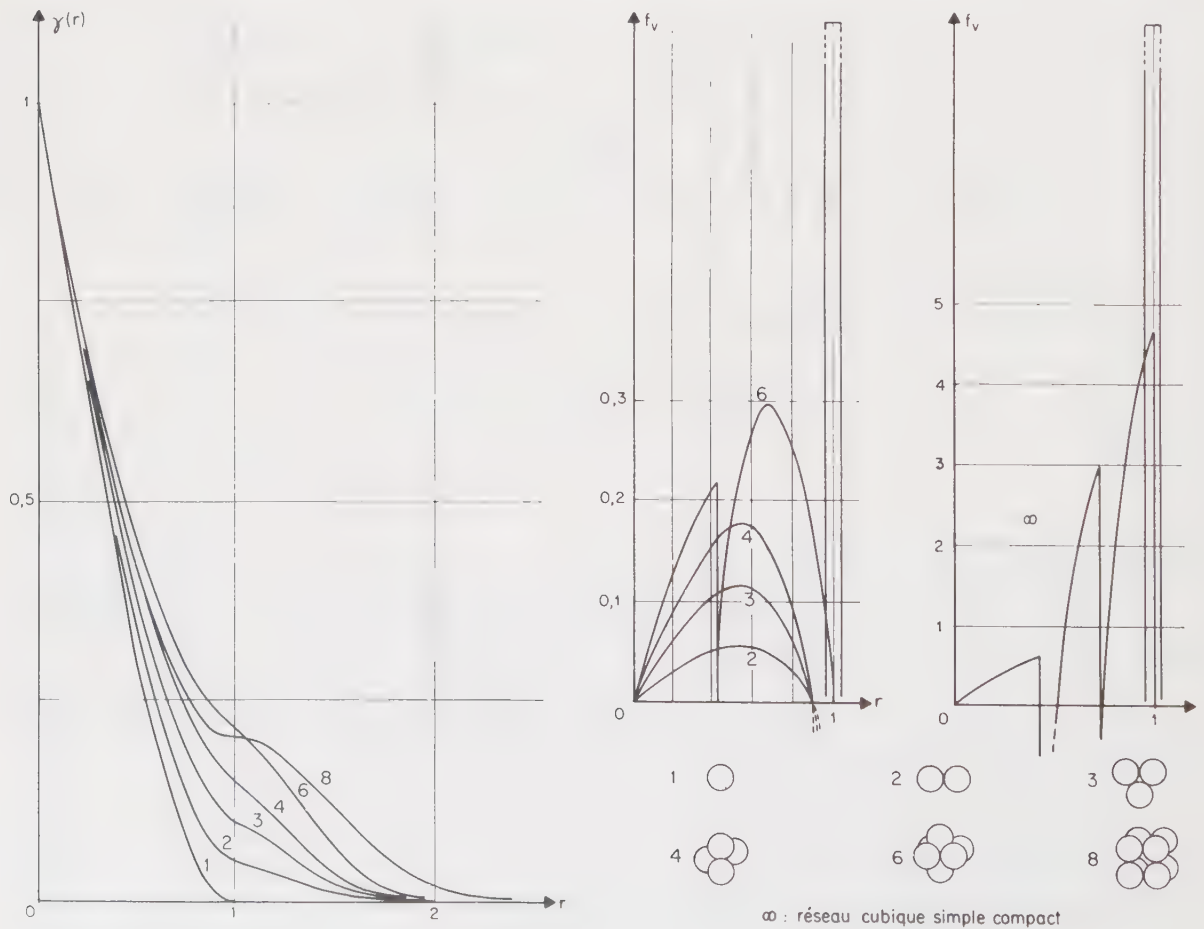


Figure 14

$$V(\vec{r}_1) = V_0 - 2RLx$$

$$V(\vec{r}_2) = V(\vec{r}_1) - R(L-x)y - L(R-x)y$$

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r}_2) - [(L-y)(R-x) + (L-x)(R-y) + 2xy]z.$$

Soit :

$$V(\vec{r}) = 3LR^2 + R^3 - 2RL(x+y+z) + (L+R)(xy+yz+zx) - 4xyz$$

Lorsque x (resp. y ou z) est supérieur à R , on peut conserver cette expression en y remplaçant x (resp. y ou z) :

- par le reste de sa division par $L+R$ si ce reste est inférieur à R ,
- par R dans le cas contraire.

Au total, posant $\theta = (Ox, \vec{r}_2)$ et $\varphi = (\vec{r}_2, \vec{r})$:

$$\gamma(r) = \frac{1}{R^3 + 3LR^2} \frac{4}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \varphi \, d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{4}} V(\vec{r}) \, d\theta$$

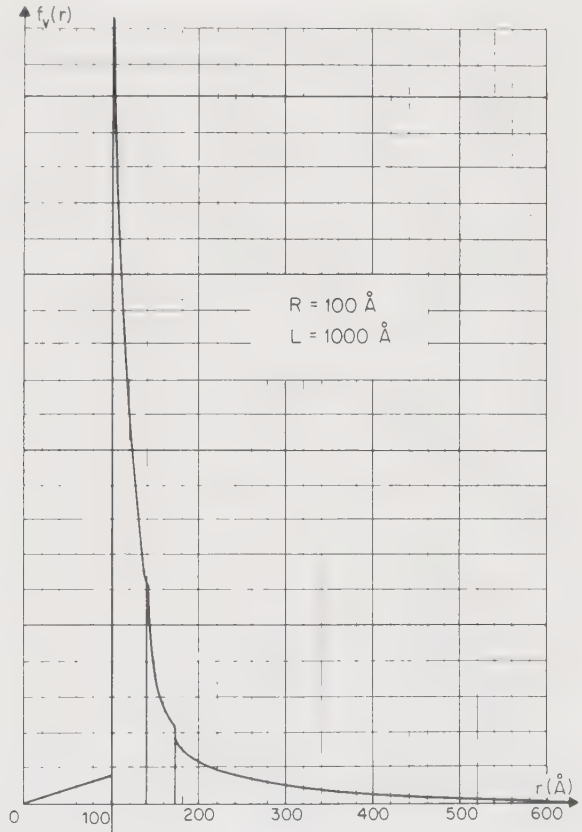
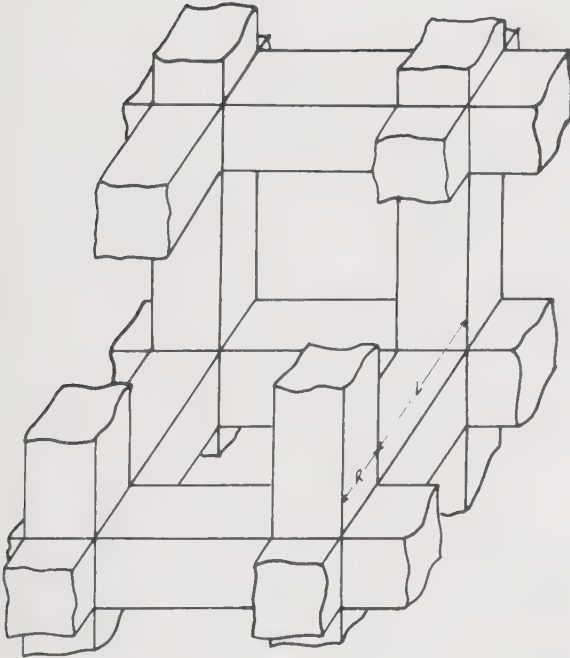


Figure 15

En particulier, pour $0 < r < R$:

$$\gamma(r) = 1 + \frac{1}{R^3 + 3LR^2} \left[-3rLR + \frac{2}{\pi} r^2 (L+R) - \frac{r^3}{\pi} \right]$$

On vérifie encore sur cet exemple l'expression de $\gamma''(0)$ valable pour des "arêtes à angle droit" : $\gamma''(0) = \mathcal{L}/3\pi V$.

Nous avons représenté sur la figure 15 la fonction f_v du système pour $R = 100 \text{ \AA}$ et $L = 1000 \text{ \AA}$: on voit qu'elle peut être, avec une approximation convenable, assimilée à une distribution de Dirac à l'abscisse R . Ce résultat vient à l'appui des conclusions du paragraphe 6.4., en montrant qu'elle peuvent être généralisées à des systèmes concentrés.

Troisième partie

Traitement numérique des données & exemples expérimentaux

Nous avons étudié jusqu'ici un ensemble de relations entre la fonction de Patterson des hétérogénéités et leur fonction caractéristique moyenne, et entre cette dernière et les distributions de diamètres ou de longueurs de cordes.

Nous abordons maintenant le calcul effectif de la fonction de Patterson à partir des résultats expérimentaux, calcul que nous avons voulu le plus "automatique" possible, en même temps qu'adapté aux modèles de texture les plus divers.

Les chapitres suivants décrivent les trois étapes principales du processus adopté, aussi bien sous l'angle des recherches théoriques qu'elles ont nécessitées, que du point de vue des solutions numériques finalement retenues.

Les exemples choisis pour illustrer la méthode figurent au tableau 1. Ils comprennent diverses variétés de carbones (cinq noirs industriels et un charbon actif), des oxydes de nickel et des silices. Pour ces derniers échantillons, nous avons traité des résultats obtenus sur un appareillage différent du nôtre [12], qui nous ont été communiqués par l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

Le cas très particulier des graphites artificiels sera abordé individuellement dans la 5ème partie.

Tableau 1
CARACTÉRISTIQUES DES SOLIDES ÉTUDIÉS

DÉSIGNATION	SURFACE B.E.T. [18] (m ² /g)	RÉF.
1ère famille : SOLIDES MICROPOREUX		
charbon de noix de coco (NC 35)	-	
verre microporeux	135	[12]
gels de silice-alumine :		
- 0,26 % Al ₂ O ₃ (B 202)	774	(*)
- 0,60 % Al ₂ O ₃ (B 303)	701	(*)
2ème famille : SOLIDES DIVISÉS		
(particules peu ou non poreuses)		
noirs de carbone :		
- Vulcan 3 (Furnace)	60 à 80	[5, 19, 20]
- Régal 300 (Furnace)	-	
- Witcot 32	100 à 140	[5, 20]
- Sphéron 6 (Channel)	80 à 120	[19, 20]
- Sterling MT (Thermique)	6	[19, 20]
aérosils (silices de combustion) :		
- Aerosil 1	41	[12]
- Aerosil 2	240	(*)
3ème famille : SOLIDES À TEXTURE COMPLEXE		
oxydes de nickel :		
- NRA (obtenu à partir du nitrate de nickel hexahydraté par chauffage rapide sous 1 atm.)	80	[12]
- NRVB (obtenu à partir du nitrate de nickel basique par chauffage rapide sous vide)	179	(*)

(*) valeurs communiquées par l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

Chapitre VII

Étude des distributions d'intensité et calcul du coefficient de Porod

7.1. LES DONNÉES DU CALCUL

Elles comprennent :

- * les caractéristiques "macroscopiques" de l'échantillon (poids et dimensions) d'où l'on déduit sa charge $m(g/cm^2)$, définie au paragraphe 2.1.1., et sa masse spécifique apparente $\bar{\mu}(g/cm^3)$. La masse spécifique μ de la phase dense est généralement connue et donnée par des tables ;

- * les caractéristiques du rayonnement d'analyse, qui sont sa longueur d'onde $\lambda(\text{\AA})$ et la constante v définie en (9) ;

- * les distributions d'intensité, en collimation linéaire, du faisceau primaire $I_0(s)$ et du faisceau transmis $J(s)$. Qu'elles soient obtenues par lecture d'un film au microphotomètre, par enregistrement continu ou avance pas à pas dans les dispositifs utilisant un compteur de rayonnements, ces distributions se présentent toujours, pour le calcul, sous la forme d'une suite de nombres, exprimés dans une unité arbitraire mais choisie une fois pour toutes, et associés à des valeurs de $s(\text{\AA}^{-1})$ croissant, à *pas variable*, de zéro à un maximum fonction de l'échelle de texture.

7.2. MISE EN ÉVIDENCE DE LA LOI DE POROD

La décroissance asymptotique de $J(s)$ suivant la puissance troisième de l'angle de diffusion constitue le cas général, et sa mise en évidence doit être la première phase du dépouillement systématique des résultats. Un contrôle rapide peut se faire sur un papier à deux échelles logarithmiques : les points expérimentaux doivent, dans ce système, s'aligner à partir d'une certaine valeur de l'angle, sur une droite de pente -3 .

Parfois, la présence de "bruits de fond" d'origines diverses (diffusion Compton, fluorescence, etc...) ne permet pas de mettre directement en évidence la forme (51). Il est généralement suffisant alors de supposer que ces intensités parasites sont indépendantes de l'angle de mesure, ce qui conduit à écrire :

$$J(s) = As^{-3} + B \quad (67)$$

On peut déterminer B par une mesure à des angles suffisamment grands pour que As^{-3} soit négligeable. Il est préférable de porter sur un graphique les valeurs du produit $s^3J(s)$ en fonction de s^3 . Les points obtenus doivent s'aligner, pour les grandes valeurs de s , sur une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement les valeurs du bruit de fond et du coefficient de Porod (fig. 16).

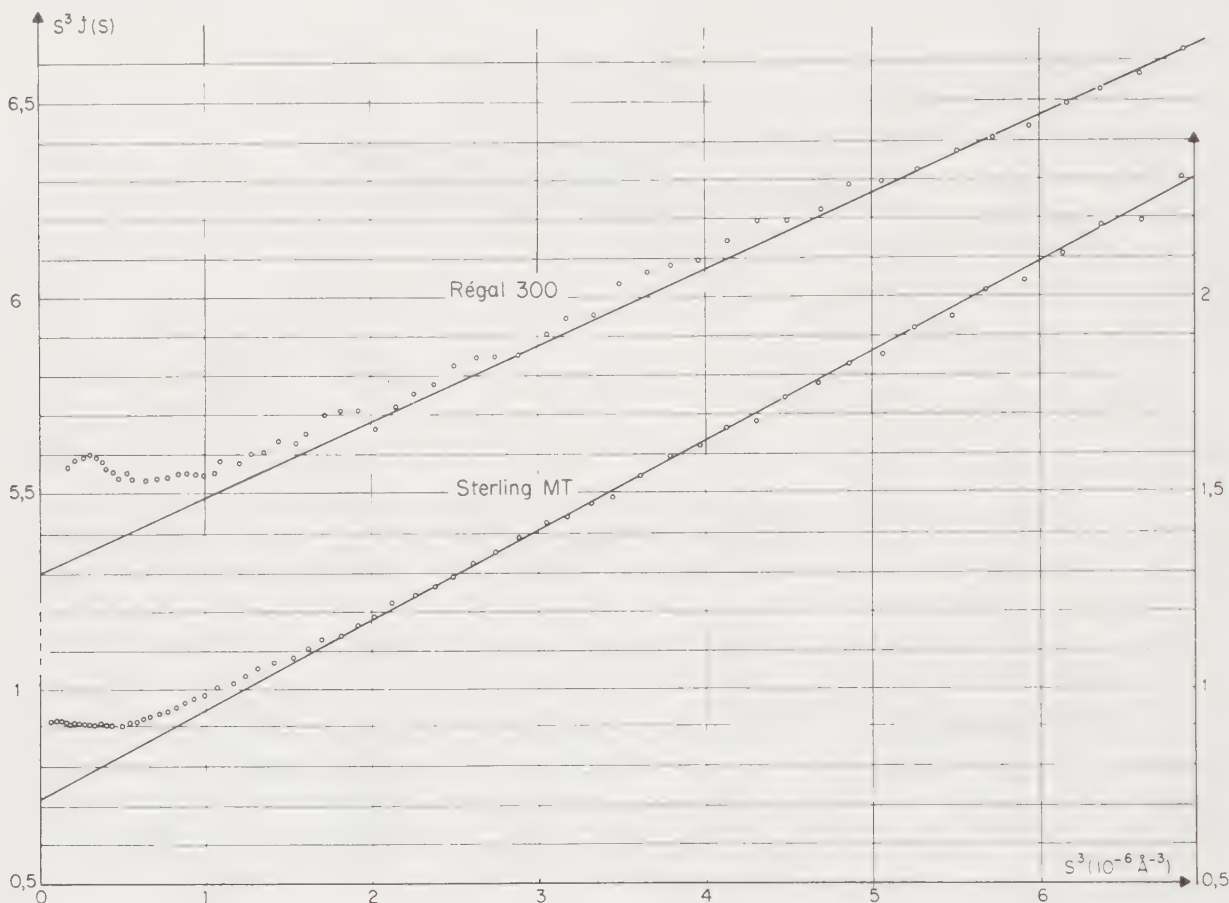


Figure 16 : Recherche de la forme asymptotique de la distribution d'intensité transmise en collimation linéaire.

Il convient alors, pour la suite des calculs (chapitres 8 et 9), de prendre pour valeur de l'intensité transmise, la différence $J(s) - B$. On déduit également, de la distribution d'intensité du faisceau primaire, un "bruit de fond à vide" B_0 , généralement inférieur à B .

La détermination du coefficient de Porod donne la possibilité de calculer très simplement $p'(0)$ ($\text{gcm}^{-3} \text{Å}^{-1}$) par la formule (51) et, par suite, la surface spécifique en m^2/g donnée par (45). Toutefois, ces relations faisant intervenir la densité de puissance transmise, nous en retarderons l'emploi, dans la suite logique des opérations, jusqu'au calcul de la transformée en cosinus de $J(s)$ (paragraphe 8.1).

Si la distribution d'intensité transmise ne peut pas prendre la forme (67), on se trouve principalement dans l'un des 4 cas suivants :

1. Les fentes collimatrices ne peuvent pas être supposées infiniment hautes.

Nous avons représenté sur la figure 17 la tache centrale en collimation *ponctuelle* dans le plan d'enregistrement, et ses courbes d'égale intensité qui sont, dans l'hypothèse d'isotropie, des cercles.

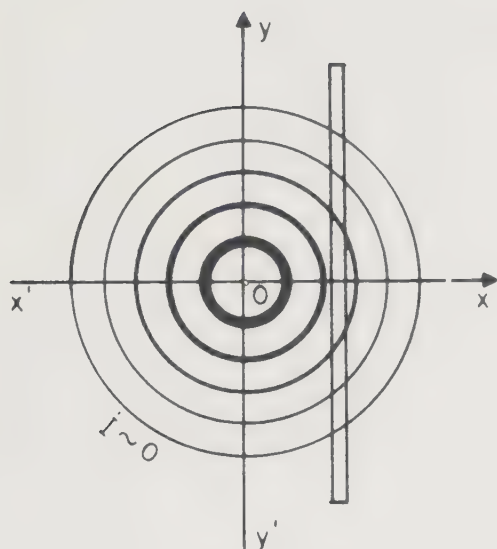


Figure 17

Explorons cette tache le long d'un diamètre $x'x$ au moyen d'un récepteur présentant une fente symétrique par rapport à $x'x$, infiniment mince suivant cet axe et de hauteur H le long de l'axe perpendiculaire. L'intensité mesurée par le récepteur à la distance s de l'origine est proportionnelle à

$$\int_{-H/2}^{H/2} i(\sqrt{s^2 + y^2}) dy$$

et, par suite, à l'intensité mesurée dans une expérience en collimation *linéaire*. Cette représentation montre que les fentes pourront être supposées infiniment hautes dès que leur hauteur est supérieure à la largeur mesurable de la tache centrale le long de la direction $x'x$.

S'il n'en est pas ainsi, $J(s)$ présentera une loi asymptotique comprise entre s^{-3} et s^{-4} , qui se traduit par une décroissance de la courbe $(s^3 J/s^3)$ pour les grandes valeurs de s . Il est toujours possible de tenir compte de cet effet par des formules de correction [5] ou mieux, en modifiant la géométrie de l'appareillage ou la longueur d'onde.

2/ L'échelle de texture du solide étudié est trop fine.

On observe, dans ce cas, une diffusion généralement simple et très étalée, et la partie asymptotique de $J(s)$ peut se trouver rejetée dans une zone angulaire où les intensités soient trop faibles pour être mesurables. Ces textures sont à la limite du pouvoir de résolution de la méthode (5 Å environ). Le seul calcul alors possible est celui du rayon de giration (paragraphe 4.1).

3/ L'une au moins des 3 dimensions des hétérogénéités est "nulle" (c'est-à-dire inférieure au pouvoir de résolution).

Le calcul développé au paragraphe 3.2. n'est alors plus valable. Un exemple de ce type sera envisagé au chapitre 12 dans l'étude des graphites artificiels.

4/ La densité n'est pas constante à l'intérieur de chaque phase, mais varie continuellement dans le solide.

7.3. MISE EN ÉVIDENCE DE LA LOI DE GUINIER

Bien qu'il ne s'agisse pas là d'un intermédiaire indispensable dans le processus que nous décrivons, il est bon, pour avoir une première idée de l'échelle de texture et du point de séparation entre faisceau diffusé et résidu de faisceau primaire, de rechercher la présence de zones linéaires aux très petits angles dans le diagramme ($\log J/s^2$). La méthode ne s'applique bien qu'aux textures suffisamment fines, ce qui est le cas du charbon de noix de coco [21]. L'exemple du noir Vulcan 3 peut être considéré comme une limite supérieure (fig. 18).

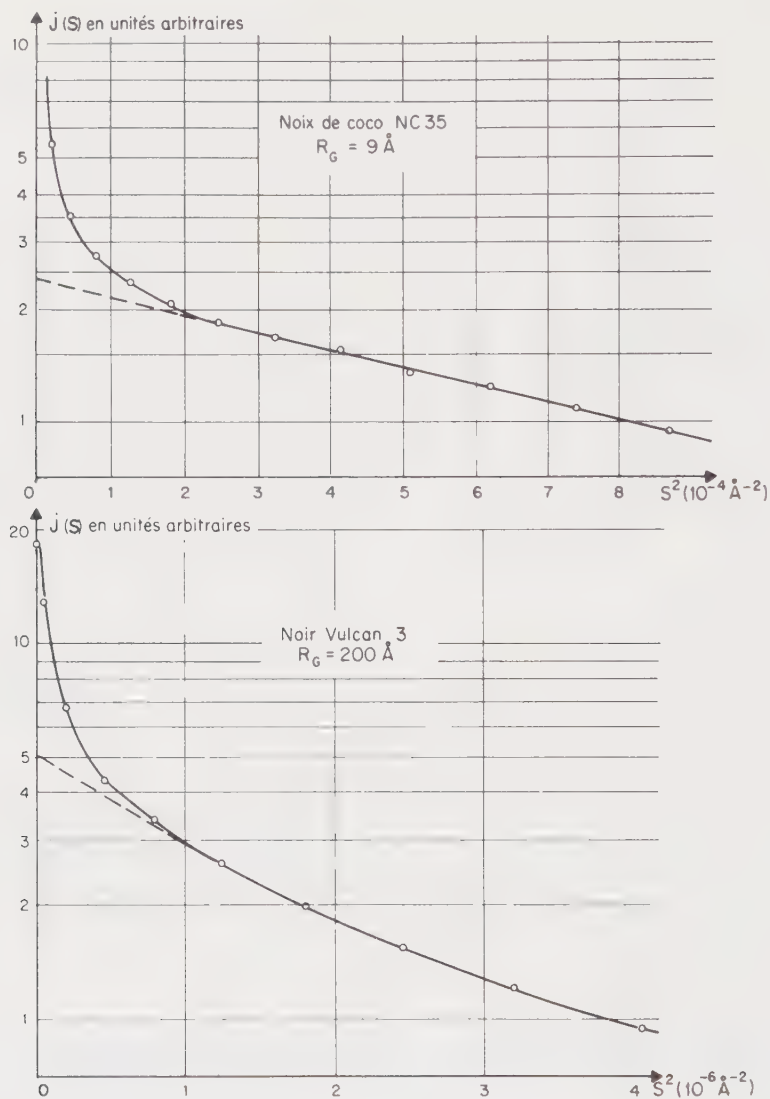


Figure 18 : Mise en évidence de la loi de Guinier.

7.4. CALCUL AUTOMATIQUE DU COEFFICIENT DE POROD, ET LISSAGE DES DISTRIBUTIONS D'INTENSITÉ

Nous avons choisi de conserver une détermination "manuelle" de l'origine s_0 de la loi asymptotique : les essais de calcul automatique de cette valeur n'ont pas abouti à des résultats pleinement satisfaisants, en raison du grand nombre de configurations possibles de $J(s)$ au voisinage de cette zone, et de la dispersion dans les résultats expérimentaux.

s_0 étant donc considéré comme une donnée, nous avons calculé les coefficients A et B de la formule (67) par la méthode des moindres carrés.

Posant :

$$\sigma = \sum_{s > s_0} \{ [J(s) - B] s^3 - A \}^2$$

A et B sont solutions du système :

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma}{\partial A} = 0 \\ \frac{\partial \sigma}{\partial B} = 0 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \sum_{s > s_0} \{ [J(s) - B] s^3 - A \} = 0 \\ \sum_{s > s_0} s^3 \{ [J(s) - B] s^3 - A \} = 0 \end{cases}$$

En désignant par N le nombre de points dans la zone asymptotique :

$$A = \frac{1}{N} \frac{\sum_{s > s_0} s^6 \cdot \sum_{s > s_0} s^3 J(s) - \sum_{s > s_0} s^3 \cdot \sum_{s > s_0} s^6 J(s)}{\sum_{s > s_0} s^6 - \left(\sum_{s > s_0} s^3 \right)^2}$$

$$B = \frac{\sum_{s > s_0} s^6 J(s) - \sum_{s > s_0} s^3 \cdot \sum_{s > s_0} s^3 J(s)}{\sum_{s > s_0} s^6 - \left(\sum_{s > s_0} s^3 \right)^2}$$

Une fois retranché le bruit de fond B, les valeurs de J(s) sont lissées de 2 manières différentes suivant les valeurs de s :

1/ Pour $s_i < s_0$, en déterminant par la méthode des moindres carrés la parabole passant au mieux par les points d'abscisses s_{i-3} , s_{i-2} , s_{i-1} , s_i , s_{i+1} , s_{i+2} , s_{i+3} (Annexe 3).

2/ Pour $s_i > s_0$, en agissant de même dans le système d'axes $(s^3 J(s)/s)$.

La distribution d'intensité incidente est lissée partout de la première manière.

Il est bien entendu nécessaire que les valeurs expérimentales soient à un pas suffisamment fin pour que le lissage ne réduise pas les fluctuations autres que statistiques.

Chapitre VIII

Calcul et étude de la fonction $q(0) - q(t)$

Dans le cas général de la diffusion multiple, le calcul de la fonction de Patterson se poursuit par celui de sa projection $q(t)$, donnée par (39). En pratique, il est impossible d'appliquer directement cette formule, car la distribution d'intensité diffusée n'est pas connue expérimentalement aux très petits angles. On peut tenter de la déterminer par une séparation graphique du faisceau transmis, basée par exemple sur l'observation de la loi de Guinier (cf. § 7.3.), mais le procédé n'est pas général. La méthode que nous proposons ici est déduite des propriétés de la fonction $q(0) - q(t)$.

8.1. CALCUL DES TRANSFORMÉES EN COSINUS DES DISTRIBUTIONS D'INTENSITÉ INCIDENTE ET TRANSMISE

L'expression (38) de $q(0) - q(t)$ fait intervenir les transformées en cosinus $Y_0(t)$ et $Y(t)$ des fonctions $I_0(s)$ et $J(s)$. Ces intégrales ont été calculées sur ordinateur, en prenant comme "motif" de base un groupe de 5 points équidistants (il est nécessaire, pour que cela soit possible, que les points de changement de pas aient un rang égal à un multiple de 4 plus 1). Soit $h(A^{-1})$ le pas d'un groupe. Nous avons utilisé, suivant les valeurs du produit $h \cdot t$, deux méthodes différentes d'intégration :

1/ Pour $h \cdot t$ suffisamment grand (en pratique, supérieur à $1/30$), les fonctions $I(s)$ et $J(s)$ ont été représentées par des polynômes du 4ème degré, et les intégrales partielles mises sous la forme (cf. Annexe 4) :

$$\sum_{n=0}^4 Q_n y(s_{i+n}) \cos(2\pi t s_i) + \sum_{n=0}^4 R_n y(s_{i+n}) \sin(2\pi t s_i) \\ + \sum_{n=0}^4 Q_{4-n} y(s_{i+n}) \cos(2\pi t s_{i+4}) + \sum_{n=0}^4 R_{4-n} y(s_{i+n}) \sin(2\pi t s_{i+4})$$

où les coefficients Q_n et R_n ne dépendent que du produit $h \cdot t$. $y(s)$ représente indifféremment $I(s)$ ou $J(s)$.

2/ Pour les petites valeurs de $h \cdot t$, ce sont directement les produits $I_0(s) \cdot \cos(2\pi t s)$ et $J(s) \cdot \cos(2\pi t s)$ qui ont été approchés par des polynômes du 4ème degré (méthode de Villarceau [16]).

Dans ces calculs, la distribution d'intensité transmise a été remplacée aux grands angles par sa forme asymptotique. La contribution de cette zone doit être évaluée le plus exactement possible, pour que les valeurs de $q(0) - q(t)$ au voisinage immédiat de l'origine soient suffisamment précises. Les intégrales correspondantes sont la forme $\int_{s_0}^{\infty} s^{-3} \cos(2\pi t s) ds$.

En divisant l'intervalle d'intégration en un nombre infini de "sous-intervalles" de longueur $1/t$, il vient :

$$\int_{s_0}^{\infty} s^{-3} \cos(2\pi ts) ds = \int_{s_0}^{s_0 + \frac{1}{t}} \cos(2\pi ts) \left[s^{-3} + (s + \frac{1}{t})^{-3} + \dots + (s + \frac{n}{t})^{-3} + \dots \right] ds$$

Nous avons sommé le terme entre crochets par la formule d'Euler-Mac Laurin [17], et représenté le résultat par des polynômes du 4ème degré intégrés comme précédemment.

Les valeurs à l'origine de $Y_0(t)$ et $Y(t)$ sont respectivement égales aux densités linéaires de puissance incidente et de puissance transmise :

$$a_0 = Y_0(0) \quad a = Y(0)$$

Il est dès lors possible de calculer par (27) le coefficient massique de pertes ε_m et par (51 - 45) la surface spécifique. On vérifie (tableau 2) que ces quantités sont convenablement indépendantes de la charge. Il en est de même des valeurs de $q(0) - q(t)$.

Tableau 2

ÉCHANTILLON	OXYDE DE NICKEL NRVB		CHARBON DE NOIX DE COCO NC 35	
	0.018	0.026	0.147	0.315
$m(g/cm^2)$				
$\varepsilon_m(cm^2/g)$	36.0	36.4	7.3	6.9
$S_{sp}(m^2/g)$	91.0	90.9	414.	392.
$q(0) - q(t)$ ($10^{-8} g_o cm^{-2}$)				
pour $t(\text{\AA}) = 10$	17.9	17.4	2.52	2.86
20	45.3	44.0	3.81	4.34
30	72.6	70.7	4.40	4.86
40	97.8	96.0	4.94	5.32
50	120.5	118.9	5.45	5.76
60	140.2	139.0	6.01	6.24
70	157.1	156.4	6.56	6.72
80	171.6	171.4	7.11	7.22
90	184.1	184.2	7.71	7.73
100	194.9	195.4	8.32	8.26
110	204.6	205.2	8.94	8.80
120	213.4	214.2	9.60	9.36
130	221.5	222.5	10.28	9.95
140	229.2	230.4	10.97	10.54
150	236.5	237.9	11.67	11.13
160	243.6	245.0	12.40	11.75
170	250.5	252.0	13.16	12.41
180	257.3	258.8	13.93	13.06
190	264.0	265.7	14.70	13.72
200	270.6	272.3	15.50	14.41
225	286.8	288.6	17.60	15.11
250	302.8	304.8	19.81	18.05
275	318.6	321.1	22.12	20.00
300	334.3	337.5	24.53	22.00

8.2. ÉTUDE DE $q(o) - q(t)$ AU VOISINAGE DE L'ORIGINE

8.2.1. Etude théorique

On peut, à partir de la projection (40), prévoir la forme du développement de $q(o) - q(t)$ au voisinage de l'origine. Soulé [5] en a donné le premier terme. Nous avons, dans l'hypothèse où la fonction de Patterson est à support borné (ce qui correspond, en définitive, à la réalité physique), calculé le terme général de ce développement (Annexe 5) :

$$q(o) - q(t) = p'(o) t^2 \log \frac{t}{L} + \frac{p'''(o)}{8} t^4 \log \frac{t}{L} + \dots \quad (68)$$

$$\dots + \frac{p^{(2k-1)}(o)}{(2k-1)!} \frac{(2k-1)(2k-3)\dots 3}{2k(2k-2)\dots 4} t^{2k} \log \frac{t}{L_k} + \dots$$

où $L_1, L_2, \dots, L_k, \dots$ sont des longueurs caractéristiques de la texture. Nous nous sommes particulièrement intéressé à l'interprétation des 2 premières : en tenant compte, dans leurs expressions générales obtenues en annexe 5, des relations traduisant que la fonction de Patterson et sa dérivée première sont nulles à l'extrémité du support :

$$p(r_o) \equiv p(o) + p'(o) r_o + \dots + p^{(k)}(o) \frac{r_o^k}{k!} + \dots = 0$$

$$p'(r_o) \equiv p'(o) + p''(o) r_o + \dots + p^{(k+1)}(o) \frac{r_o^k}{k!} + \dots = 0$$

il vient :

$$L_1 = 2 r_o \exp \left\{ \frac{r_o p''(o)}{2 p'(o)} - \sum_{k \geq 4} \frac{r_o^{k-1}}{(k-1)!} \frac{k-3}{2(k-1)} \frac{p^{(k)}(o)}{p'(o)} \right\}$$

$$L_2 = 2 r_o \exp \left\{ -\frac{1}{r_o} \frac{p''(o)}{p'''(o)} + \frac{1}{4} + \sum_{k \geq 4} \frac{r_o^{k-3}}{(k-2)!} \frac{1}{k-3} \frac{p^{(k)}(o)}{p'''(o)} \right\}$$

ou encore :

$$L_1 = 2 r_o \exp \left\{ - \int_0^{r_o} \frac{dD}{D} \int_0^D \frac{r^2}{2 p'(o)} \frac{d}{dr} \left(\frac{p''(r)}{r} \right) dr \right\}$$

$$L_2 = 2 r_o \exp \left\{ -\frac{1}{r_o} \frac{p''(o)}{p'''(o)} + \frac{1}{4} \right\} \exp \left\{ \int_0^{r_o} \frac{dD}{D} \int_0^D \frac{1}{p'''(o)} \frac{d}{dr} \left(\frac{p''(r)}{r} \right) dr \right\}$$

En supposant les hétérogénéités infiniment dispersées, on voit qu'il est possible d'introduire dans ces expressions les répartitions $F_s(D)$ et $F_N(D)$ définies par les formules (63) et (64). Si l'on fait de plus dans L_2 l'hypothèse $p''(o) = 0$ (interface sans angles vifs), il vient :

$$L_1 = 2 r_o \exp \left\{ - \int_0^{r_o} \frac{F_s(D)}{D} dD \right\} \quad (69)$$

$$L_2 = 2,568 r_o \exp \left\{ - \int_0^{r_o} \frac{F_N(D)}{D} dD \right\} \quad (70)$$

La forme (69) montre que $L_1/2$ est la moyenne géométrique des diamètres D obtenue en accordant à chacun d'eux un poids égal à $f_s(D) dD$.

Pour mieux mettre ce résultat en évidence, considérons par exemple un système de sphères formé par la réunion de n sous-groupes constitués chacun de sphères égales de diamètre D ($k = 1$ à n). La fonction $f_s(D)$ d'un tel système est de la forme :

$$f_s(D) = \sum_{k=1}^n F_{s_k} \delta_{D(D_k)}$$

et la répartition $F_s(D)$ est une fonction en échelons : $F_s(D) = 0$ pour $0 \leq D < D_1$; $F_s(D) = F_{s_1}$ pour $D_1 \leq D < D_2$; $F_s(D) = F_{s_1} + F_{s_2}$ pour $D_2 \leq D < D_3$ etc... Dans ces conditions :

$$L_1 = 2 D_n \exp \left[- \int_{D_1}^{D_n} F_{s_1} \frac{dD}{D} \right] \cdot \exp \left[- \int_{D_2}^{D_n} F_{s_2} \frac{dD}{D} \right] \dots \exp \left[- \int_{D_{n-1}}^{D_n} F_{s_{n-1}} \frac{dD}{D} \right]$$

Soit :

$$L_1 = 2 D_1^{F_{s_1}} \cdot D_2^{F_{s_2}} \cdot \dots \cdot D_n^{F_{s_n}}$$

De la même manière, la forme (70) montre que $L_2/2,568$ est la moyenne géométrique des diamètres D , obtenue en accordant à chacun d'eux un poids égal à $f_N(D) \cdot dD$.

Pour un système de sphères toutes égales, on trouve évidemment :

$$L_1 = 2 r_0 = -3 \frac{p(0)}{p'(0)} \quad L_2 = 2,568 r_0 \quad (71)$$

Pour le "diffuseur parfaitement aléatoire" (random scatterer), un calcul direct [6] conduit à :

$$L_1 = -\frac{2}{1,08} \frac{p(0)}{p'(0)} \quad (72)$$

8.2.2. Etude expérimentale

Les valeurs de $q(0) - q(t)$ calculées doivent pouvoir, conformément à (68), se mettre pour t voisin de zéro sous la forme $(\alpha \log t + \beta) t^2$. Il est important de noter que cette propriété, conséquence directe de la loi de Porod, doit être nécessairement vérifiée si le calcul de $Y(t)$ a été effectué avec une précision suffisante. On peut s'en assurer graphiquement [22] en traçant la courbe représentative de la fonction $[q(0) - q(t)]/t^2$ avec une échelle des abscisses logarithmique ; cette courbe doit présenter une partie linéaire pour les petites valeurs de t (fig. 19).

En pratique, nous avons déterminé $p'(0)$, $p''(0)$, L_1 et L_2 par résolution d'un système de 4 équations linéaires, à partir des 4 premières valeurs de $q(0) - q(t)$ calculées (par exemple : $t = 5, 10, 15, 20 \text{ \AA}$). On doit évidemment retrouver, comme preuve de la correction du calcul, le même $p'(0)$ que précédemment (cf. paragraphe 7.2.). De fait, nous sommes parvenus à réduire l'écart relatif entre les 2 valeurs à moins de 10^{-3} .

Le calcul de $p'(0)$ par l'intermédiaire du développement limité de $q(t)$ au voisinage de l'origine (généralement désigné sous le nom de "méthode de la diffusion multiple") n'est donc pas un moyen original d'atteindre la surface spécifique. Si l'on a pu, néanmoins, trouver par cette méthode des résultats très différents de ceux de la méthode de Porod,

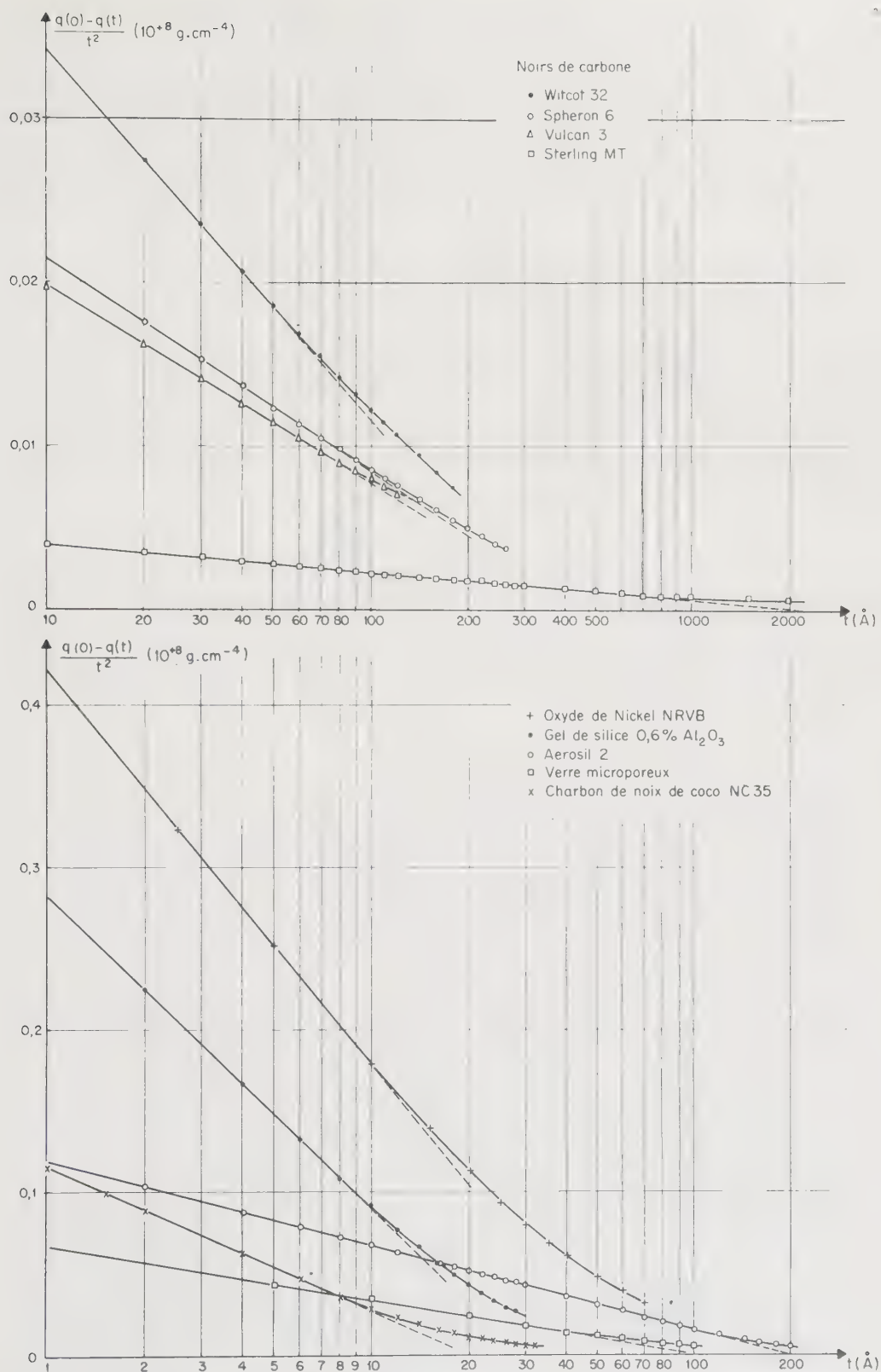


Figure 19 : Mise en évidence de la forme de $q(0) - q(t)$ au voisinage de l'origine.

principalement en ce qui concerne les graphites artificiels [19], c'est en attribuant à la texture un modèle *a priori* qui fixe la forme de L_1 (par exemple la forme 71 ou 72). Dans notre calcul, cette longueur est obtenue sans hypothèse de géométrie. En outre, son intérêt est de ne subir que faiblement l'influence de l'effet d'arêtes, et d'être la première grandeur rencontrée qui précise la dimension moyenne des hétérogénéités (cf. tableaux récapitulatifs 4 à 6).

8.3. ÉTUDE DE $q(o) - q(t)$ POUR LES GRANDES VALEURS DE t

Cherchons à représenter graphiquement dans l'espace réciproque les fonctions $Y_o(t)$ et $Y(t)$, cette dernière étant résolue en ses 2 composantes $Y_D(t)$ et $Y'_o(t)$, respectivement transformées en cosinus des distributions d'intensité diffusée et résiduelle.

Soient t_o , t_D et t_1 les plus petites valeurs de t qui annulent respectivement Y_o , Y_D et Y . Les positions relatives de ces 3 valeurs se déduisent des 2 relations qui lient Y , Y_D et Y'_o , à savoir :

$$Y(t) = Y_D(t) + Y'_o(t) \quad \text{Log} \frac{Y(o)}{Y'_o(o)} = md_m$$

d_m représentant le coefficient de diffusion massique *global* de l'échantillon.

Trois configurations sont prévisibles suivant les valeurs du produit md_m . Elles se traduisent par trois comportements différents de $q(o) - q(t)$ pour les grandes valeurs de t :

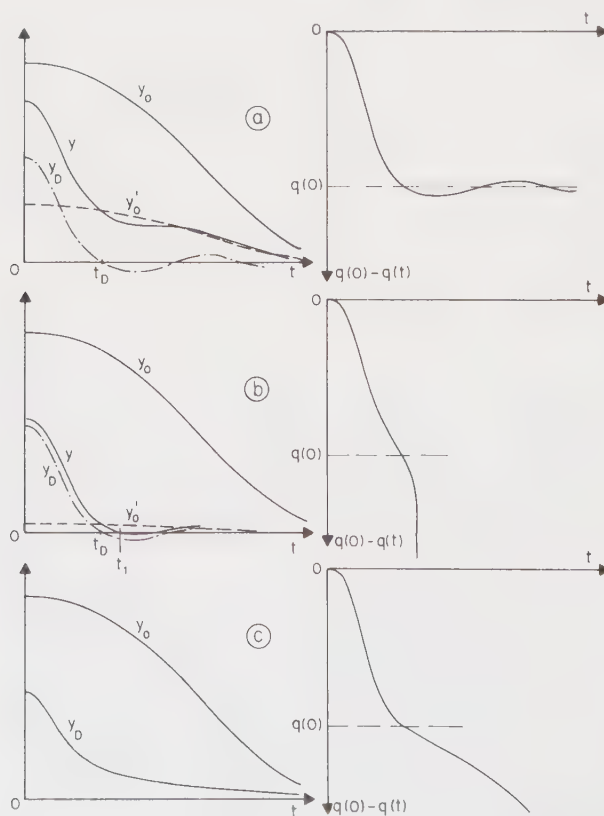


Figure 20 : Les 3 configurations possibles de $q(o) - q(t)$.

1/ Le produit md_m est assez faible pour que la puissance du résidu de faisceau primaire reste une fraction appréciable de la puissance transmise.

C'est le cas des solides dont toutes les hétérogénéités ont un diamètre inférieur à quelques centaines d'angströms, la charge des échantillons restant telle que l'on ait environ $md_m < 2$. Y'_0 garde alors des valeurs assez importantes pour que Y ne s'annule pas avant t_0 (fig. 20-a). La fonction $q(o) - q(t)$ oscille, pour $t > t_0$, autour d'une parallèle à l'axe des t dont l'ordonnée conduit à $q(o)$.

2/ Le résidu de faisceau primaire est négligeable par suite d'une valeur élevée de la charge.

Ce cas est peu souvent observé en pratique, car l'absorption est alors trop forte pour permettre une mesure correcte de l'intensité transmise. Néanmoins, supposant ε_m petit, Y'_0 peut prendre quand m croît, des valeurs assez faibles pour que l'on ait pratiquement $t_1 = t_D$ (fig. 20-b). Le second membre de (38) varie alors rapidement de $q(o)$ à $+\infty$ au voisinage de t_1 et le changement de courbure qui en résulte permet de déterminer $q(o)$ [23].

3/ Le résidu de faisceau primaire est négligeable par suite d'un fort coefficient de diffusion global.

Si, par exemple, tous les diamètres de pores ou de grains compris entre $10 \text{ \AA}$ et plusieurs microns sont représentés dans l'échantillon, Y s'annule pour $t_1 = t_0$ sans qu'il soit possible d'en extraire une composante affine de Y_0 .

Le faisceau direct est élargi à partir du sommet [24]. Toutefois, la fonction $q(o) - q(t)$ présente généralement alors un certain nombre d'inflexions permettant de séparer les échelles de texture (fig. 20-c).

C'est cette configuration que nous avons rencontrée dans la plupart des exemples choisis (fig. 21, 22 et 23).

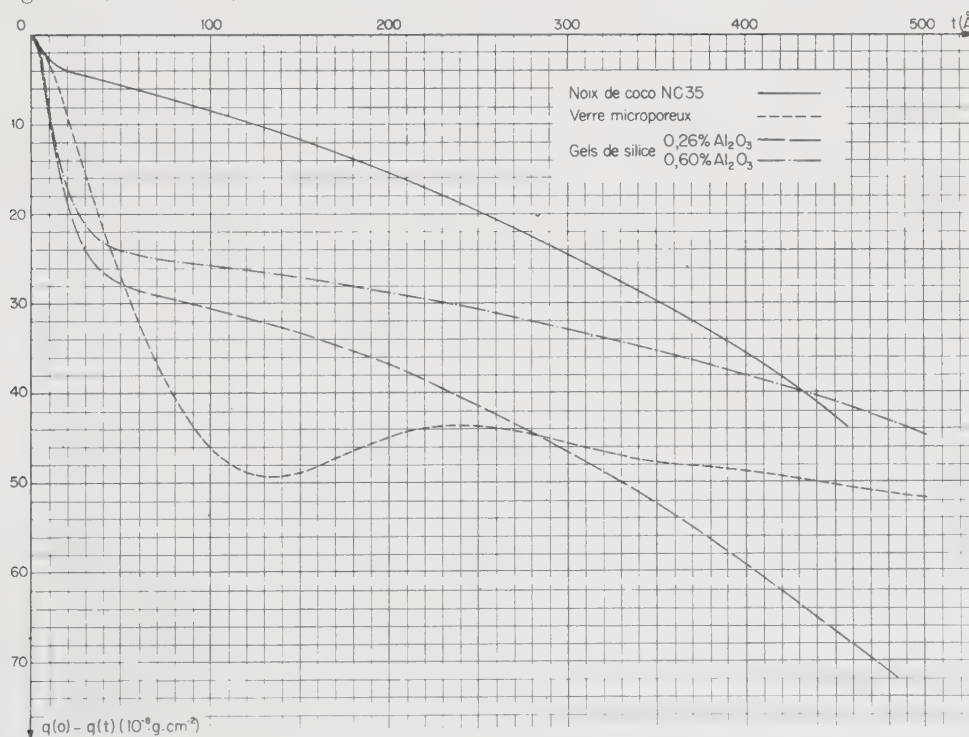
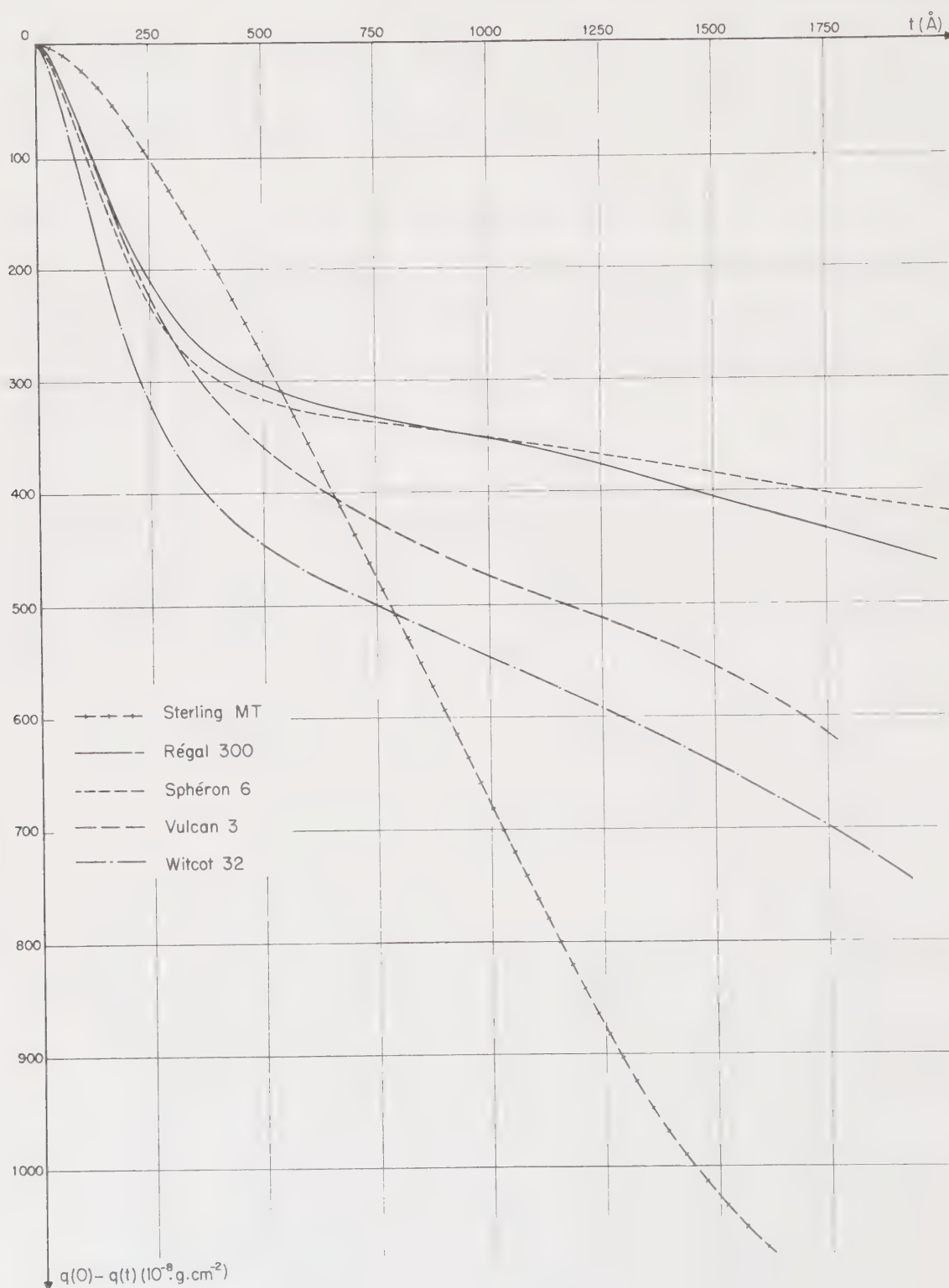


Figure 21 : Fonctions $q(o) - q(t)$ de 4 solides microporeux.

Figure 22 : Fonctions $q(0) - q(t)$ de 5 noirs de carbone.

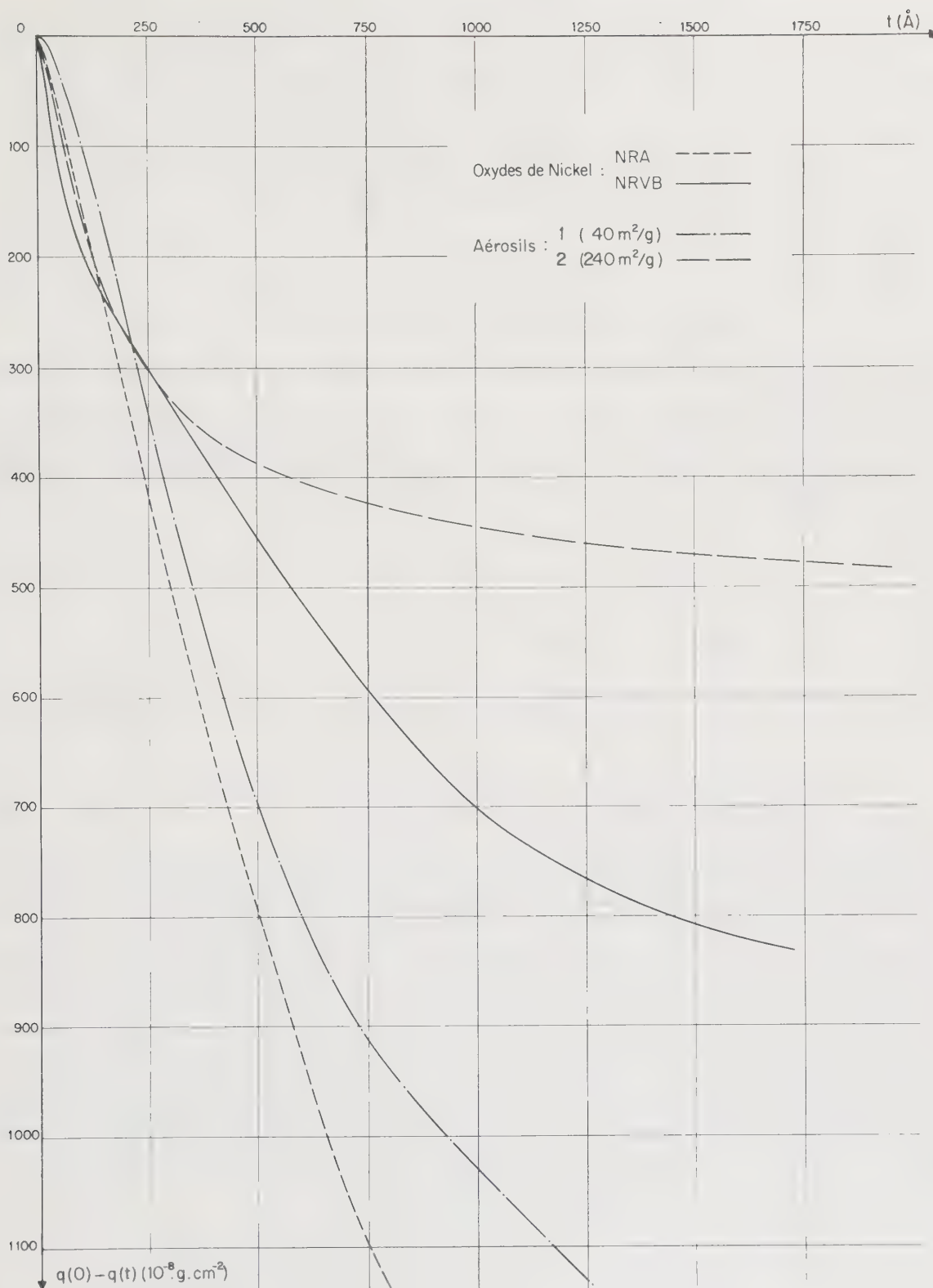


Figure 23 : Fonctions $q(0) - q(t)$ de 2 solides divisés (Aérosils) et de 2 solides à texture complexe (oxydes de nickel).

Le cas du verre microporeux est le plus caractéristique : pour $t > 100 \text{ \AA}$, la fonction $q(o) - q(t)$ oscille autour d'une "courbe asymptote" de faible pente, que nous avons entrepris de décrire par une forme $A + B t^2 \text{ Log}(t/L'_1)$. La valeur de A donne le " $q(o)$ " associé aux micropores, et par suite leur coefficient de diffusion massique partiel. Les valeurs de B et L'_1 conduisent à la surface spécifique et au diamètre moyen associés à des hétérogénéités beaucoup plus grossières (tableau 4) : vraisemblablement les plus fines particules résultant du broyage.

Cette méthode de séparation des échelles de texture a été appliquée à tous les échantillons pour lesquels la fonction $q(o) - q(t)$ présente deux points d'inflexion, ce qui est le cas général.

Les deux oxydes de nickel étudiés constituent deux exceptions extrêmes :

- pour l'oxyde NRVB, l'observations de 3 inflexions permet d'isoler 2 familles de microhétérogénéités.

- pour l'oxyde NRA, un seul point d'inflexion peut être décelé dans les limites de valeurs de t pour lesquelles le calcul effectué a un sens. Nous verrons (§ 9.3.3.) que cet oxyde présente un spectre de pores particulièrement étalé. Ce cas est le plus difficile à traiter. Nous l'avons abordé de la manière suivante :

Soient :

- s_k une valeur de s inférieure à s_o
- $G_k(s)$ la fonction de Gauss tangente en s_k à $J(s)$
- $I_k(s)$ la fonction définie par :

$$I_k(s) = G_k(s) \quad \text{pour} \quad s < s_k$$

$$I_k(s) = J(s) \quad \text{pour} \quad s > s_k$$

- $q_k(t)$ la fonction calculée à partir de $I_k(s)$ par la formule (39)
- r_k l'abscisse du premier minimum de $q_k(t)$

Nous avons choisi par itération une valeur s_k telle que $q_k(o) - q_k(t)$ soit le plus proche possible de $q(o) - q(t)$ sur un assez grand domaine de valeurs de t et considéré, pour représenter les hétérogénéités de diamètre inférieur à r_k , la fonction $q_k(t)$ ainsi déterminée. Ce procédé trouvera plus loin sa justification (fig. 28).

Le dernier cas particulier est constitué par le noir Sterling MT, dont les particules ont un diamètre voisin de $0,5 \mu$ [20]. Cette valeur est trop importante pour que la fonction $q(o) - q(t)$ puisse être calculée avec précision jusqu'à son asymptote. La raison principale en est que le faisceau primaire a été supposé jusqu'ici rigoureusement parallèle. Or, dans la plupart des réalisations expérimentales, ce faisceau est focalisé dans le plan d'enregistrement (cf § 10.3). La distribution mesurée dans ce plan n'est donc pas la distribution $I_o(s)$ au niveau de l'échantillon. Ce fait est sans importance tant qu'il s'agit de rechercher dans $J(s)$ ou dans sa transformée la part du résidu de faisceau primaire, puisque celui-ci est également focalisé. L'erreur intervient lorsqu'on compare Y à Y_o pour les petites valeurs de t . Elle peut être négligée quand cette comparaison reste dans la zone où Y décroît peu, mais elle devient importante au-delà de $0,1 \mu$.

Chapitre IX

Calcul de la fonction de Patterson et tracé des spectres d'hétérogénéités

9.1. PROCESSUS GÉNÉRAL EN DIFFUSION MULTIPLE

Dans tous les exemples considérés, nous avons pu déduire de l'étude de $q(0) - q(t)$ la fonction $q(t)$ associée aux hétérogénéités les plus fines de l'échantillon. La fonction de Patterson correspondante s'obtient alors par la formule (41). En dehors de la zone où le développement (68) limité à ses deux premiers termes est valable, le calcul a été effectué en égalant la dérivée $q'(t)$ à celle du polynôme du 4ème degré qui décrit au mieux les valeurs de $q(t)$ autour du point considéré, et en appliquant une formule d'intégration dérivée de la formule de Cotes [17]. La contribution à $p(r)$ des valeurs de $q(t)$ pour t petit peut être calculée exactement.

9.2. FORMULES PARTICULIÈRES AUX CAS DE DIFFUSION SIMPLE

On préfère souvent [12, 15, ...], lorsque la diffusion est simple, éviter l'intermédiaire de $q(t)$ et calculer la fonction de Patterson par les formules (32) et (42) :

$$p(r) = 2\pi \int_0^\infty sj(s) J_0(2\pi rs) ds \quad \text{où} \quad j(s) = \frac{I(s)}{mva}$$

Il faut encore, pour les appliquer, que l'observation d'une rupture de pente dans le faisceau transmis permette d'extrapoler sûrement à l'origine la distribution d'intensité diffusée. Nous avons, lorsqu'il en est ainsi, obtenu par cette méthode des résultats identiques à ceux de notre méthode générale (tableau 3) - avec, toutefois, une précision moins bonne au voisinage de l'origine du fait que l'on ne peut réduire la zone asymptotique (s_0, ∞) à l'intervalle $(s_0, s_0 + 1/t)$ comme au paragraphe 8.1.

De plus, les temps de calcul sur ordinateur sont beaucoup plus longs, car il semble difficile de trouver des formules d'une application aussi simple que celles de l'annexe 4.

Enfin, lorsque l'ordre de multiplicité croît, même faiblement, par augmentation de la charge, la formule (42) conduit à des valeurs de $j(s)$ qui, pour s donné, décroissent de façon non négligeable, et que nous noterons par suite $j_m(s)$. Cet effet, visible sur la figure 24, peut être précisé quantitativement à partir de la formule (34) [23].

Supposons, pour simplifier, le faisceau direct infiniment étroit :

$$Y_0(t) = a_0 \quad \forall t. \quad \text{Il vient :}$$

$$j_m(s) = \frac{I(s)}{mva} = \frac{2}{mv} e^{-\pi d_m} \int_0^\infty [e^{mvaq(t)} - 1] \cos(2\pi ts) ds$$

Tableau 3

Noix de coco NC 35 - Comparaison des 2 méthodes
de calcul de la fonction de Patterson

$r(\text{\AA})$	$p(r)$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	
	Diffusion simple	Diffusion multiple
0	0.3044	0.3220
0,5	0.2989	0.3029
1	0.2843	0.2846
1,5	0.2657	0.2670
2	0.2476	0.2602
4	0.1884	0.1899
6	0.1394	0.1401
8	0.1002	0.1005
10	0.6985	0.6985

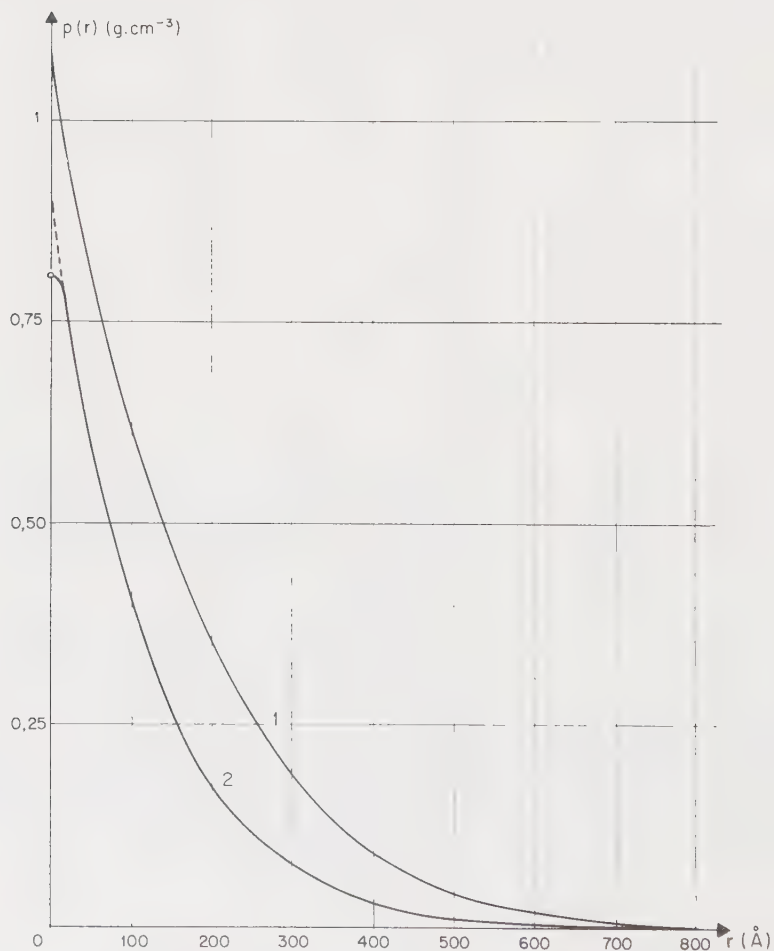


Figure 24 : Noir de carbone Vulcan 3 ; charge $0,177 \text{ g/cm}^2$ - Comparaison des calculs de la fonction de Patterson : 1/ par la méthode de diffusion multiple ; 2/ par la méthode de diffusion simple.

Les propriétés de décroissance et de régularité de la fonction $q(t)$ permettent de développer l'intégrale en série de puissances croissantes de m :

$$j_m(s) = 2 e^{-md_m} \int_0^{\infty} q(t) \cos(2\pi ts) ds + mve^{-md_m} \int_0^{\infty} q^2(t) \cos(2\pi ts) ds + \dots$$

Par suite, pour les petites valeurs de $md_m = m vq(o)$:

$$j_m(s) = j(s) e^{(k-1)md_m} \quad \text{avec}$$

$$k(s) = \frac{1}{2} \frac{\int_0^{\infty} q^2(t) \cos(2\pi ts) ds}{q(o) \int_0^{\infty} q(t) \cos(2\pi ts) ds}$$

Nous avons vérifié sur 9 échantillons de noir Vulcan 3 de charges comprises entre 65 et 260 mg/cm^2 , la décroissance de $j_m(o)$ suivant une fonction exponentielle de la charge (fig. 25).

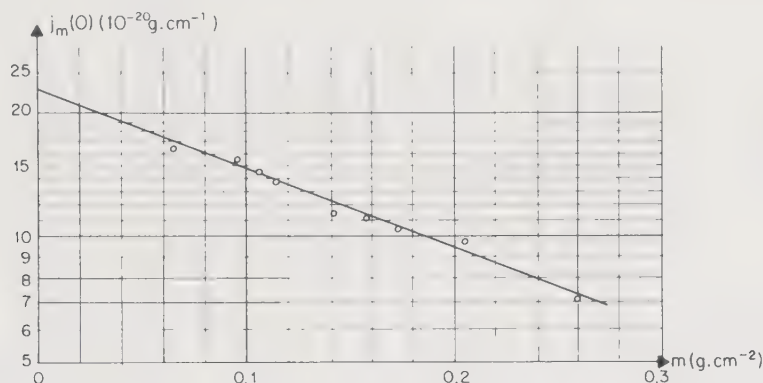


Figure 25 : Noir de carbone Vulcan 3 - Influence de la multiplicité de la diffusion sur la valeur de $j(o)$.

La valeur de $k(o)$ a été trouvée, dans cet exemple, égale à 0,49.

9.3. TRACÉ DES SPECTRES D'HÉTÉROGÉNÉITÉS ET CONCLUSIONS

La fonction caractéristique moyenne $\bar{\gamma}(r)$ est déduite de la fonction de Patterson par la formule (48) : nous avons fait systématiquement, pour commencer, l'hypothèse de la dispersion, quitte à la rejeter *a posteriori* au vu des résultats obtenus.

Pour tracer les différentes fonctions de distribution et de répartition introduites dans la deuxième partie, il faut calculer les dérivées successives de $\bar{\gamma}(r)$ jusqu'à l'ordre 3 en chacun de ses points. La précision nécessitée par un tel calcul justifie l'importance accordée jusqu'ici aux problèmes numériques.

Il convient de considérer en premier lieu la valeur de $\bar{\gamma}'(o)$, qui permet de juger si l'interface présente des arêtes vives. Un contrôle direct de cette propriété peut être effectué dès la connaissance de la distribution d'intensité transmise [5, 15] : Dans l'hypothèse de la diffusion simple et du faisceau primaire infiniment étroit, le coefficient de Porod doit, en l'absence d'arêtes, représenter la valeur moyenne de la fonction $s^2 I(s)$ sur $(o, +\infty)$.

Il est possible, graphiquement, de remplacer $I(s)$ par $J(s)$, le domaine angulaire correspondant au résidu de faisceau primaire ($0 < s < 7.10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$) ne pouvant apparaître dans cette représentation. Lorsqu'il est nécessaire de tenir compte d'un effet de diffusion multiple, on ne peut accorder à ce contrôle qu'un rôle purement qualitatif.

9.3.1. Solides microporeux (tableau 4)

Pour les 4 représentants de cette famille, la courbe représentative de $s^3 J(s)$ reste constamment au-dessous de son asymptote. Il s'agit donc de cas typiques d'interfaces à contours très anguleux, pour lesquels les distributions numériques $\varphi(r)$ et $f_N(r)$, partout décroissantes, ne sont que de peu d'utilité pour la détermination des rayons de pores.

Tableau 4
Solides microporeux

Echantillons	Noix de coco NC 35	Gels de silice		Verre microporeux
		B 202 0,26 % Al O	B 303 0,60 % Al O	
$\epsilon \text{ (cm}^2/\text{g)}$	7	36,2	36,1	29,6
Surface spécifique totale (m^2/g)	400	900	715	130
Micropores $dm(\text{cm}^2/\text{g})$	0,074	0,48	0,43	0,80
microporosité spéci- fique rayons X ($f/\bar{\mu}$; cm^3/g)	0,87	0,5	0,5	0,14
porosité spécifique totale (cm^3/g)	0,87	0,5	0,5	0,15
$\frac{1}{2} L_1 (\text{\AA})$	9	11	14	41
$M_{1s} (\text{\AA})$	13	17	19	63
$M_{1v} (\text{\AA})$	18	30	29	95
$r_o (\text{\AA})$	44	110	120	150
Macrotexture Surface spécifique (m^2/g)	4	1,5	0,5	0,2
$\frac{1}{2} L'_1 (\text{\AA})$	140	500	1000	1000

Charbon de noix de coco NC 35

La loi asymptotique, très convenablement vérifiée pour $s > 4.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, conduit à une surface de $400 \text{ m}^2/\text{g}$. La distribution f_v présente un maximum important pour un diamètre de $17 \text{ \AA}$ (fig. 26-1); ce qui concorde avec les résultats habituellement admis pour ce type de texture [13, 20, 21]. On remarque la perturbation apportée au voisinage de l'origine par la présence d'arêtes (cf. § 6.5).

Verre microporeux

La surface obtenue est identique à la surface mesurée par la méthode B.E.T. ($130 \text{ m}^2/\text{g}$). Le maximum de f_v se situe à l'abscisse $50 \text{ \AA}$ (fig. 26-3) et correspond exactement à celui de l'unique pic du spectre calculé par la méthode B.J.H. Ce dernier est toutefois beaucoup plus étroit, différence de forme qui s'explique bien si l'on considère que les micropores peuvent être assimilés à des bâtonnets de diamètre $50 \text{ \AA}$ et dont la longueur est de l'ordre de quelques centaines d'angströms [cf. [12] - cliché de microscopie électronique]. On vérifie ici les conclusions du paragraphe 6.3. sur la position du maximum de f_v dans le cas de populations de bâtonnets.

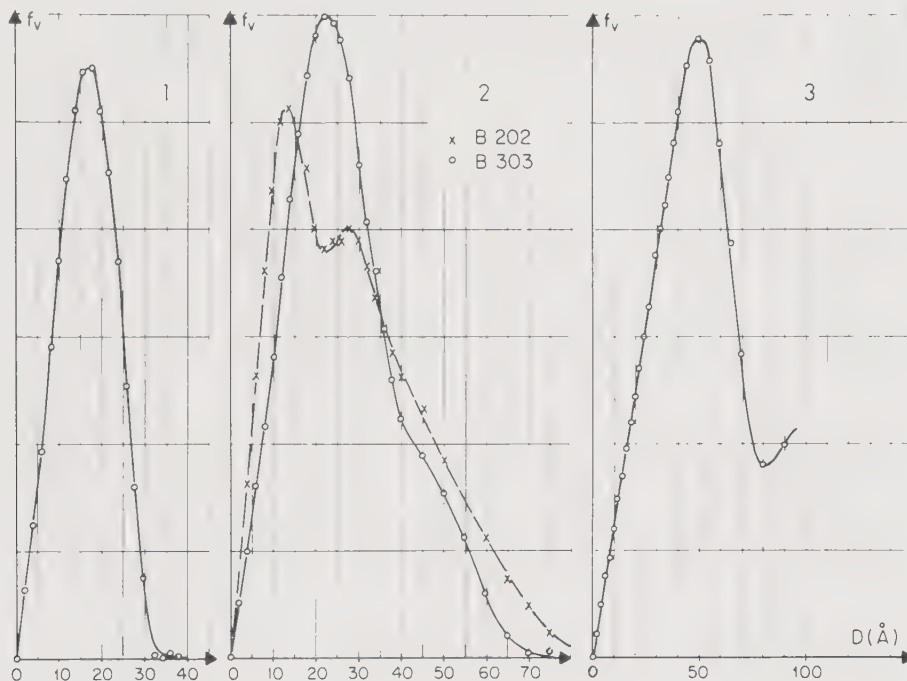


Figure 26 : Spectres de micropores de 3 types de solides microporeux : 1/ charbon de noix de coco NC 35; 2/ gels de silice ; 3/ verre microporeux.

Gels de silice

Pour le gel B 202, à 0,23 % d'alumine, les rayons X conduisent à une surface spécifique supérieure de $126 \text{ m}^2/\text{g}$ à la valeur donnée par la méthode B.E.T. La fonction f_v obtenue (fig. 26-2) peut permettre d'expliquer cette divergence : elle présente en effet 2 maximums aux abscisses 12 et $28 \text{ \AA}$, et s'étend ensuite largement jusqu'à une centaine d'angströms. L'échantillon renferme donc des pores de diamètre trop petit pour être accessibles à l'azote. A l'appui de cette hypothèse, on constate que le gel B 303, à 0,60 % d'alumine, dont la fonction f_v n'a qu'un maximum à l'abscisse $23 \text{ \AA}$, conduit à un bon accord entre les surfaces calculées par la méthode B.E.T. et par diffusion centrale.

On remarquera en outre que ces gels ont des textures assez différentes à échelle supérieure à $100 \text{ \AA}$.

La microporosité spécifique totale $f/\bar{\mu}$ a été calculée dans chaque cas par résolution de l'équation du second degré représentée par la formule (47), où $p(0)$, μ et α sont connus. Les résultats obtenus à partir de la plus petite racine sont toujours extrêmement voisins de la porosité spécifique totale déterminée par pesée ou pycnométrie.

9.3.2. Solides divisés (tableau 5)

Dans tous les exemples étudiés, la courbe représentative du produit $s^3J(s)$ tend vers son asymptote par valeurs supérieures ; pour les noirs Sphéron 6 et Sterling MT, ainsi que pour l'Aérosil 2, le coefficient de Porod représente approximativement la valeur moyenne de ce produit sur $(0, +\infty)$. Il s'ensuit une valeur faible de $\bar{\gamma}'(0)$.

Tableau 5
Solides divisés

Échantillons	Noirs de carbone					Aérosils	
	Vulcan 3	Régál 300	Witcot 32	Sphéron 6	Sterling MT	1	2
ϵ_m (cm ² /g)	5,2	5,6	5,1	4,5	4,3	27	38
Surface spécifique totale (m ² /g)	62	68	102	60	7	40	185
Micro-particules d_m (cm ² /g)	6,6	5,3	7,8	5,8	> 20	15	7,5
Fraction du volume intérieure aux micro-particules (Rayons X)	0,18	0,17	0,13	0,17	-	-	-
Proportion totale de phase dense (pesée)	0,26	0,25	0,14	0,25	0,49	-	-
$\frac{1}{2} L_1$ (Å)	120	133	140	180	1200	310	108
M_{1s} (Å)	270	227	230	275	-	530	140
M_{1v} (Å)	450	375	370	400	-	760	250
r_0 (Å)	1100	850	1100	900	-	1500	800
Macro-particules							
Surface spécifique (m ² /g)		~ 0,4			-	2	0,2
$\frac{1}{2} L_1$ (μ)		~ 1			-	0,25	1

Noirs de carbone

Les surfaces obtenues pour le Witcot 32 et le Sterling MT sont comparables aux surfaces B.E.T. connues. Les valeurs plus faibles trouvées dans le cas du Vulcan 3 (62 m²/g au lieu de 70) et surtout du Sphéron 6 (60 m²/g au lieu de 80) peuvent s'expliquer en considérant que l'on a retranché avec le bruit de fond une fraction d'intensité diffusée par des hétérogénéités de diamètre négligeable devant celui des grains (microporosité intra-granulaire par exemple).

Les fonctions f_v présentent, d'une manière générale, des oscillations importantes, qui n'avaient pas été observées dans le cas des solides microporeux. Néanmoins, leurs maximums respectifs correspondent aux diamètres moyens habituellement retenus pour ces noirs (fig. 27 a). L'étalement des distributions du côté des grandes distances s'explique par la présence d'agglomérats de particules élémentaires. Ces assemblages compacts font apparaître en outre une porosité intergranulaire responsable de l'étalement des distributions du côté des petites distances et, dans une grande mesure, des oscillations remarquées (cf. § 6.6). Les distributions numériques $f_N(r)$ et $\varphi(r)$ sont particulièrement influencées par cet effet d'empilement, les abscisses de leurs maximums correspondant plutôt à des distances entre particules.

Dans le cas du noir Sterling MT, où l'on n'a pas pu calculer la fonction de Patterson (cf. § 8.3.), la longueur L_1 est le seul renseignement dont on dispose pour caractériser la texture.

On remarque en outre, au tableau 5, que la fraction de volume intérieure aux micro-particules, calculée par la formule (47), est inférieure à la proportion totale de phase dense, déterminée par pesée, ce qui confirme la présence de gros grains ou d'amas.

Aérosils

En ce qui concerne les fonctions de distribution, les résultats donnés par les deux aérosils sont en tous points semblables à ceux obtenus sur les noirs : le pic principal de f_v correspond au diamètre le plus probable des particules (750 Å pour l'aérosil 1 et 140 Å pour l'aérosil 2). Les pics observés aux plus petites distances traduisent encore un effet parasite d'empilement (fig. 26-b). A l'échelle supérieure à 1000 Å, les deux aérosils présentent des textures totalement différentes.

9.3.3. Solides à texture complexe : Oxydes de nickel (tableau 6)

Les deux oxydes examinés sont constitués de particules de tailles très diverses, la microporosité apparaît plutôt interparticulaire dans l'oxyde NRA et intraparticulaire dans l'oxyde NRV [cf. [12] : clichés de microscopie électronique]. Dans les deux cas, la courbe représentative du produit $s^3J(s)$ tend vers son asymptote par valeurs supérieures, mais la "compensation des aires" traduisant l'absence d'arêtes est loin d'être réalisée.

Tableau 6
Oxydes de nickel

Echantillons	Oxyde NRA		Oxyde NRVB
ε_v (cm ³ /g)	36,2		36,2
Surface spécifique totale (m ² /g)	70		90
Micropores			
r_K ou r_o (Å)	850	1600	200
d_v (cm ³ /g)	12,8	32,4	3,0
f/μ (cm ³ /g)	0,086	~0,2	0,092
$\frac{1}{2} L_1$ (Å)	15	15	30
M_{1s} (Å)	49	58	45
M_{1v} (Å)	369	733	80
Macrotexture			
Surface spécifique (m ² /g)	-		2
$\frac{1}{2} L'_1$ (Å)			500

Oxyde NRA

Nous avons porté, sur la figure 28-a, les valeurs du produit $F_v(r) \cdot f/\mu$ (cm³/g) correspondant aux deux approximations extrêmes choisies pour la fonction $q(o) - q(t)$

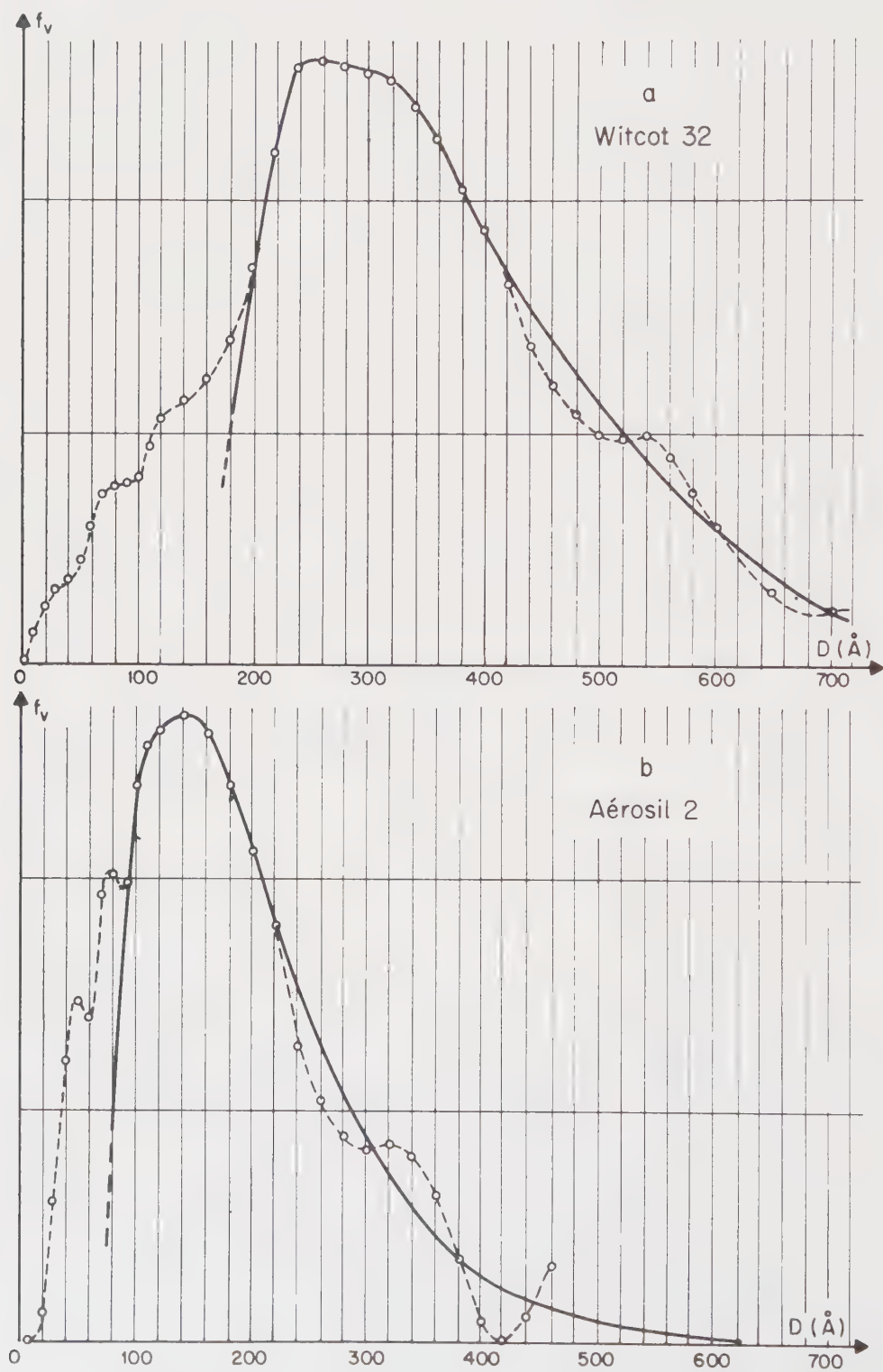


Figure 27 : Courbes de granulométrie de 2 solides divisés.

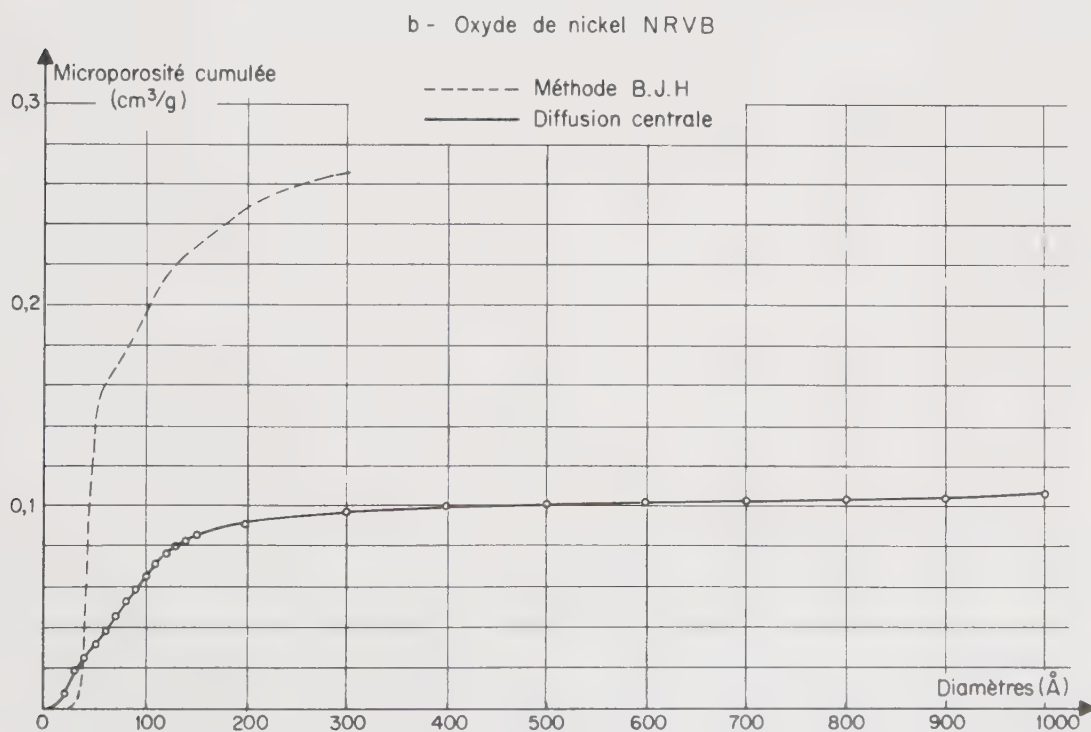
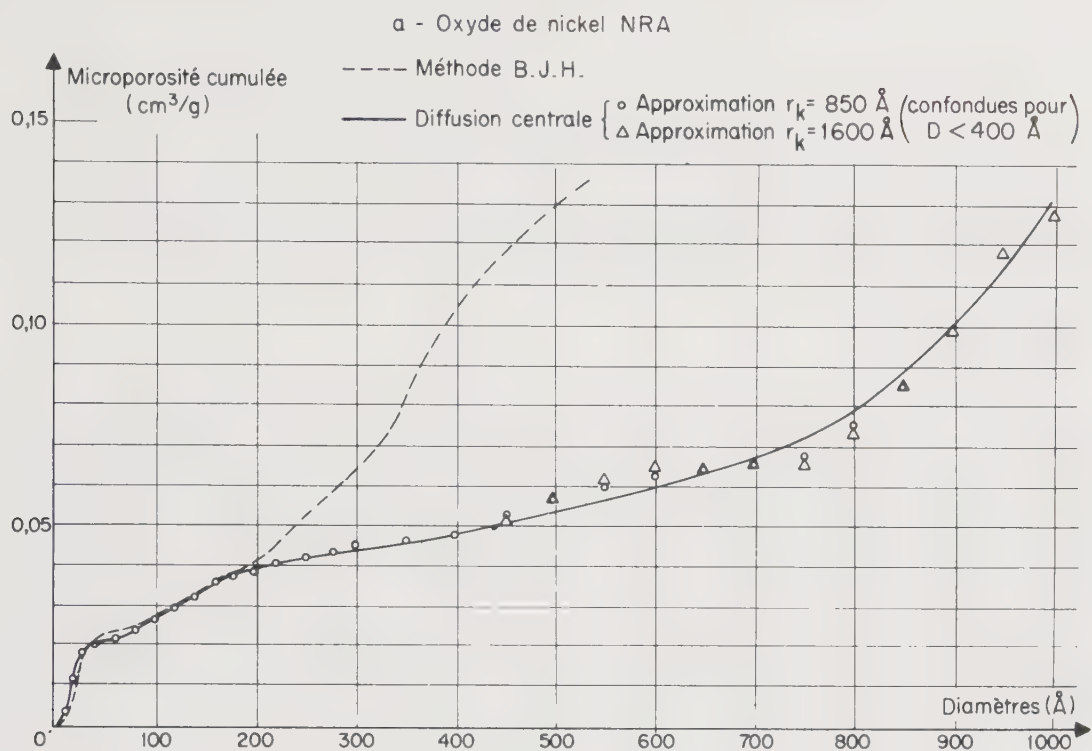


Figure 28 : Spectres de micropores de 2 oxydes de nickel.

($r_K = 850 \text{ \AA}$ et $r_K = 1600 \text{ \AA}$), conformément à la méthode décrite au paragraphe 8.3. On constate que ces approximations se complètent parfaitement pour conduire à un même tracé de la répartition en volume (ainsi d'ailleurs que l'approximation intermédiaire $r_K = 1200 \text{ \AA}$, qui n'a pas été représentée). Ce tracé est en excellent accord avec la répartition obtenue par la méthode B.J.H. (*) jusqu'à un diamètre de $200 \text{ \AA}$. Pour les valeurs supérieures, les résultats des rayons X ont pu se trouver perturbés par la présence des particules. Toutefois, on ne peut accorder dans ce cas une grande confiance à la méthode B.J.H., la surface calculée à partir de l'isotherme de désorption ($18 \text{ m}^2/\text{g}$) étant très inférieure aux surfaces données par la méthode B.E.T. et la diffusion centrale (resp. 70 et $80 \text{ m}^2/\text{g}$).

Oxyde NRVB

Contrairement au cas précédent, aucun problème délicat ne se pose ici, du point de vue des rayons X, dans l'application de notre méthode générale. La répartition du volume poreux $F_V(r) \cdot f/\bar{\mu} \text{ (cm}^3/\text{g)}$ permet de retrouver les deux familles de pores dont la présence a déjà été constatée dans l'étude de $q(0) - q(t)$: elles correspondent à des diamètres moyens de $25 \text{ \AA}$ et $70 \text{ \AA}$ (fig. 28-b), la répartition obtenue par la méthode B.J.H. conduit aussi à deux familles de pores dont les diamètres moyens ($40 \text{ \AA}$ et $70 \text{ \AA}$) sont en bon accord avec les précédents, compte-tenu de la différence de pouvoir de résolution entre les deux méthodes.

Toutefois, l'écart important constaté entre les surfaces spécifiques données par la méthode B.E.T. ($179 \text{ m}^2/\text{g}$), et par diffusion centrale ($90 \text{ m}^2/\text{g}$) se traduit par un décalage dans les répartitions de pores, les ordonnées déduites de l'isotherme de désorption étant deux fois et demi celles calculées par les rayons X. Il semble difficile d'attribuer une telle divergence à une incertitude ou à une fluctuation dans la densité de l'une des phases, et nous croirions plutôt à une anomalie d'adsorption, par exemple à l'existence d'une couche chimisorbée.

(*) Courbe communiquée par l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

Quatrième partie

Appareillage

L'utilisation d'une méthode de calcul analogue à celle qui vient d'être décrite ne présente d'intérêt que dans la mesure où l'on dispose d'un appareillage qui permette d'obtenir les distributions d'intensité à l'échelle absolue avec une précision et une finesse de résolution suffisantes. Inversement, certaines nécessités expérimentales (en particulier les changements de pas de mesure et l'utilisation de filtres réducteurs dans la zone la plus centrale) réagissent sur la structure du calcul.

Nous avons donc mené de pair la conception de notre appareillage et celle du programme de dépouillement. Un dispositif expérimental provisoire a servi, durant la période de mise au point, à préciser les spécifications particulières imposées par les caractéristiques du spectre de diffusion centrale des graphites nucléaires. Ce dispositif, conçu à partir d'un tube Philips à foyer fin et d'un goniomètre de la Compagnie Générale de Radiologie modifié par l'adjonction de 4 fentes de spectrographie, d'un porte-filtres, d'une commande à distance et d'un tambour de repérage angulaire de 30 cm de diamètre, ne sera pas décrit plus complètement ici, n'ayant été utilisé pour aucun des résultats définitifs présentés.

Chapitre X

Conception générale

L'expérience des premières chambres de diffusion aux petits angles utilisées au Laboratoire de Recherches de Chimie de l'Ecole Centrale [21 , 34] et des perfectionnements successifs qui leur ont été apportés, ainsi que l'étude d'appareillages plus récents construits dans d'autres laboratoires [12 , 25], nous ont permis de tirer un certain nombre de conclusions définissant les principes généraux que nous avons adoptés pour notre dispositif.

10.1. TECHNIQUE D'ENREGISTREMENT

Le choix entre l'enregistrement photographique et la mesure par compteur tournant commande toute la conception de l'appareillage. La première solution est la plus simple à réaliser techniquement. Mais elle ne permet pas une mesure précise, à un pas suffisamment fin, de la distribution d'intensité dans la zone centrale. Il ne semble donc pas qu'elle puisse être retenue pour l'étude des spectres de diffusion très "resserrés", ce qui est le cas de tous les graphites artificiels. Nous nous sommes orienté vers la deuxième solution en choisissant, pour la phase "mesure", une avance pas à pas du compteur de rayonnements. Il est nécessaire de prévoir en outre, pour les phases de réglage et de retour à zéro en fin de manipulation, une possibilité d'avance continue.

10.2. STABILITÉ DU FAISCEAU PRIMAIRE

L'enregistrement par compteur nécessite une grande stabilité du faisceau primaire pendant des durées de fonctionnement allant jusqu'à 3 jours, ce qui exclut pratiquement les générateurs à tube démontable. En prévision d'une utilisation éventuelle de notre appareil avec des générateurs médiocrement stabilisés, nous avons tenu à l'équiper d'un dispositif de monitoring.

10.3. MONOCHROMATICITÉ

La raie généralement utilisée est la raie Ka de l'anticathode de cuivre. Pour la sélectionner, le monochromateur à lame de quartz courbe [1] présente, sur les dispositifs à double filtre [26], les principaux avantages suivants :

- * concentration de l'énergie du faisceau primaire sur le compteur et meilleure définition géométrique de ce faisceau ;

- * réduction des diffusions parasites ;

* séparation, par un réglage convenable, du doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$ et élimination presque totale de la composante $K\alpha_2$ [12].

Il faut encore pour cela que le foyer du tube de rayons X soit très fin et la lame de quartz particulièrement bien choisie.

Le faisceau primaire étant, pour le calcul, supposé symétrique, la mesure s'effectue toujours en utilisant le "versant" de la raie $K\alpha_1$ opposé à celui que perturbe le résidu de $K\alpha_2$. Il suffit donc, pour être dans les conditions théoriques de monochromaticité, que ce résidu soit sans influence sur le profil étudié.

10.4. DISCRIMINATION

Les harmoniques $\lambda/2$ d'ordre 2, $\lambda/3$ d'ordre 3, etc... de la raie d'analyse sont également réfléchis par le monochromateur au même angle que le fondamental. Cette seconde cause d'impureté spectrale peut revêtir un aspect catastrophique [5] si la discontinuité d'absorption K de l'échantillon est placée de manière à renforcer les harmoniques par rapport au fondamental. On peut éviter cet inconvénient :

* en alimentant le tube sous une tension inférieure à la tension d'excitation des harmoniques (soit 18 kV pour la raie K_α du cuivre) ; s'il en résulte une perte d'énergie prohibitive (et si on utilise un montage avec compteur, dont on voit ici un nouvel avantage) :

* en agissant sur la discrimination de l'amplificateur.

C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée.

10.5. DÉTECTION

Le détecteur de rayonnements peut être indifféremment un compteur proportionnel scellé ou un compteur à scintillations. Le premier présente l'avantage de permettre une meilleure discrimination et d'avoir un plus faible bruit de fond ; le second, celui d'une durée de vie illimitée.

10.6. COLLIMATION

C'est, en définitive, le problème essentiel de la diffusion centrale. En ce qui concerne les conditions géométriques, c'est le faisceau "haut et étroit" qui semble universellement adopté. Il permet de recueillir dans le détecteur une énergie suffisante tout en donnant lieu à une correction facile de l'aberration qui en résulte - à condition, toutefois, comme nous l'avons montré précédemment (paragraphes 2.1.4. et 7.2.1.), que la distance de l'échantillon au détecteur soit convenablement choisie. La qualité, le nombre et la disposition des fentes ont fait l'objet de controverses qui ne semblent pas avoir abouti à une solution définitive. Nous avons adopté des fentes de spectrographe du modèle étudié par Luzzati et Baro [25], dont l'ouverture est réglable jusqu'à 2 mm avec une précision de l'ordre de quelques microns. Les lèvres sont constituées de plaquettes de tantale dont le polissage des arêtes est contrôlé sous microscope. Cinq fentes définissent le faisceau (fig. 29) :

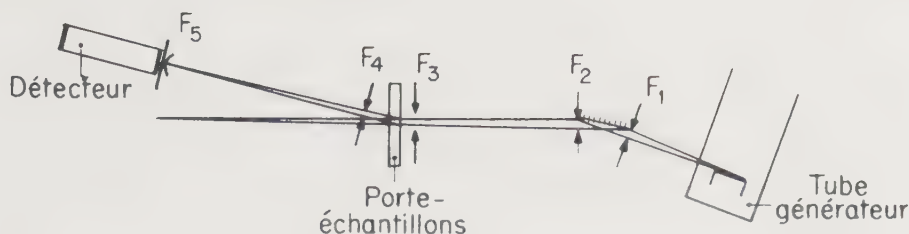


Figure 29

La fente F_1 , placée entre le tube et le monochromateur, limite la plage utile de la lame de quartz. Les fentes F_2 et F_3 constituent le "collimateur d'entrée" : F_3 , placée au voisinage de l'échantillon, est destinée à arrêter la diffusion parasite de F_2 . Le "collimateur de sortie" est également constitué de 2 fentes F_4 et F_5 . Cette dernière, placée le plus près possible de la fenêtre du compteur, est ouverte à environ 10μ .

10.7. STABILITÉ GÉOMÉTRIQUE ET PRÉCISION DE RÉGLAGE

Les différentes parties de l'appareillage doivent pouvoir, au cours du réglage, se déplacer les unes par rapport aux autres avec finesse et précision : monochromateur par rapport au tube, collimateur d'entrée et axe de l'échantillon par rapport au monochromateur, fentes par rapport à leur support. Mais une fois réglé, l'ensemble doit être le plus rigide et le plus indéformable possible.

10.8. AMBIANCE

Nous n'avons pas vu la nécessité de placer sous vide le trajet des faisceaux entre l'échantillon et le détecteur. L'augmentation du taux de comptage qui en résulte a généralement pour contrepartie une diffusion par les pastilles de beryllium ou les feuilles de mylar qui obturent le canal à vide, ainsi qu'une augmentation d'effets parasites comme le rayonnement de fluorescence de certains éléments de l'échantillon (le fer en l'occurrence). Il est préférable, si l'on veut réduire l'absorption par l'air, de diminuer la distance entre le détecteur et l'échantillon.

10.9. FILTRES RÉDUCTEURS

Le rapport énorme qui existe entre les taux de comptage à l'angle zéro et en zone asymptotique (jusqu'à 10^4 à 10^5 pour les graphites artificiels) nécessite, pour conserver une intensité suffisante aux grands angles sans saturer le compteur ou l'électronique à l'origine, l'utilisation de filtres réducteurs, habituellement constitués par des lames de nickel. Nous disposons de 4 lames de $0,1 \text{ mm}$ d'épaisseur, qui ont un rapport de réduction très voisin de 10. Ce rapport est mesuré dans chaque expérience et pour chaque filtre par une série de 30 comptages avant et après suppression du filtre. Les 4 lames sont montées sur un support placé entre les 2 fentes du collimateur de sortie.

Chapitre XI

Description de détail

Réglage & automatisme

11.1. GONIOMÈTRE ET ACCESSOIRES - SUPPORT DE TUBE

Le goniomètre proprement dit comprend (fig. 30) :

- * un bâti lourd et rigide monté sur 3 vis de réglage de niveau ;
- * une potence, solidaire du bâti, portant le monochromateur ;
- * un bras de mesure en banc d'optique de grande précision, portant le collimateur de sortie, les filtres et le détecteur ;
- * un plateau intermédiaire portant le banc d'optique du collimateur d'entrée et l'axe de rotation du bras de mesure, et pouvant tourner lui-même par rapport au bâti autour d'un axe confondu avec l'axe moyen du monochromateur.

Cette disposition permet d'amener micrométriquement l'axe de rotation du bras dans le plan vertical du faisceau issu du monochromateur.

Toutes les fentes sont réglables en position parallèlement et perpendiculairement au faisceau, ainsi qu'en orientation dans leur plan. La fente F_2 est mise en place en premier lieu et alignée par contrôle visuel à l'écran fluorescent. La fente F_5 est alors disposée au point de focalisation, alignée sur le faisceau par rotation du bras et ouverte à 10μ . Les fentes F_4 , F_3 et F_1 sont alignées successivement dans cet ordre, et leur ouverture ajustée en fonction de leur rôle. Ces dernières opérations sont contrôlées sur un enregistreur. Elles sont recommencées pour un certain nombre de valeurs de la petite distance de focalisation autour de la distance théorique de 130 mm (rayon de la presse 1400 mm ; angle de taille 8°). La grande distance de focalisation est voisine de 510 mm. La distance échantillon-détecteur peut être réglée entre 10 et 20 cm par translation du monochromateur sur une équerre et du détecteur sur le bras.

Le porte-échantillons est maintenu fixe par rapport au plateau. Il comporte un dispositif de "passe-vues" permettant d'amener successivement au même angle 5 échantillons devant le faisceau primaire.

Le tube générateur est monté sur un support massif muni de 3 vis de réglage de niveau, et qui lui laisse 3 degrés de liberté dans un plan horizontal.

11.2. DISPOSITIF DE ROTATION DU BRAS DE MESURE

Le pas minimal de rotation du bras a été choisi égal à 10^{-3} degré θ . La précision demandée sur cet angle et la recherche du minimum de jeu nous ont conduit à proscrire l'emploi d'engrenages multiplicateurs agissant en bout de train sur une denture liée au bras. La faible valeur de l'angle total à explorer a permis d'utiliser l'avance d'une vis

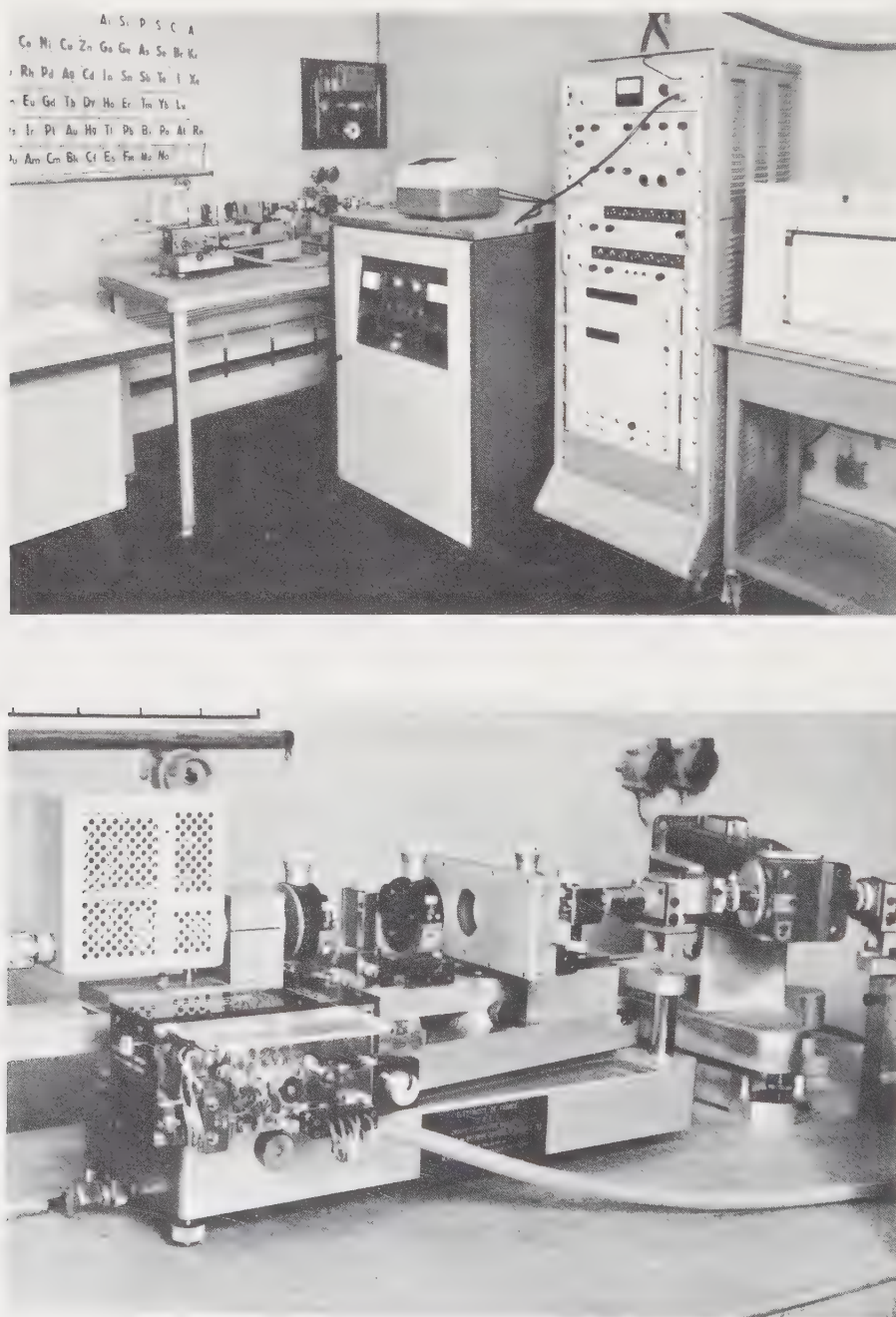


Figure 30 : Appareillage - vue d'ensemble de l'installation et vue de détail du goniomètre.

micrométrique au pas de 0,5 mm, donnant une précision de 1 μ par tour en ambiance climatisée. Cette vis est supportée par le plateau intermédiaire, et son axe est aligné de construction perpendiculairement à la direction du collimateur d'entrée.

Le dispositif d'appui de la vis sur le bras est schématisé sur la figure 31. Il permet de réaliser rigoureusement la proportionnalité entre l'avance linéaire de la vis et le sinus de l'angle de rotation. Le bras de levier L a été choisi de telle manière que l'avance correspondant à 1 tour de vis entraîne une rotation de 0,1 degré du bras, soit :

$$L = 286,48 \text{ mm}$$

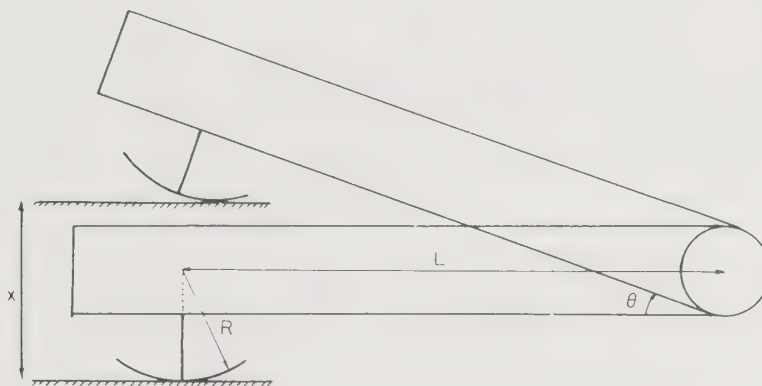


Figure 31

Dans la version "commande manuelle", le tambour de précision lié à la vis est gradué en 50 parties. Il entraîne une série de 4 roues de lecture directe affichant la valeur en millièmes de degré de la moitié de l'angle de rotation.

La version "commande automatique" sera décrite en 11.5.

11.3. MONITEUR

Il est constitué par un compteur de rayons X identique au compteur principal, placé derrière un second monochromateur à la sortie d'une autre fenêtre du tube, et connecté en parallèle sur la même alimentation. Les circuits d'amplification sont aussi identiques que possible. Le numérateur moniteur fonctionne à nombre de coups constant, et son arrêt déclenche celui de la minuterie et du numérateur principal.

11.4. AUTOMATISME : DESCRIPTION DE LA SÉQUENCE DE COMPTAGE

Afin de connaître la dispersion des mesures et de détecter éventuellement une anomalie (dérive, parasites, etc...), il est indispensable d'effectuer à chaque pas un certain nombre de comptages, que nous avons fixé à 10. Une imprimante inscrit les valeurs des 10 comptages commandés successivement par le transcripteur, leur moyenne, fournie par un compteur totalisateur (non remis à zéro entre les différents comptages d'une même série) et les temps de comptages correspondants (fig. 32).

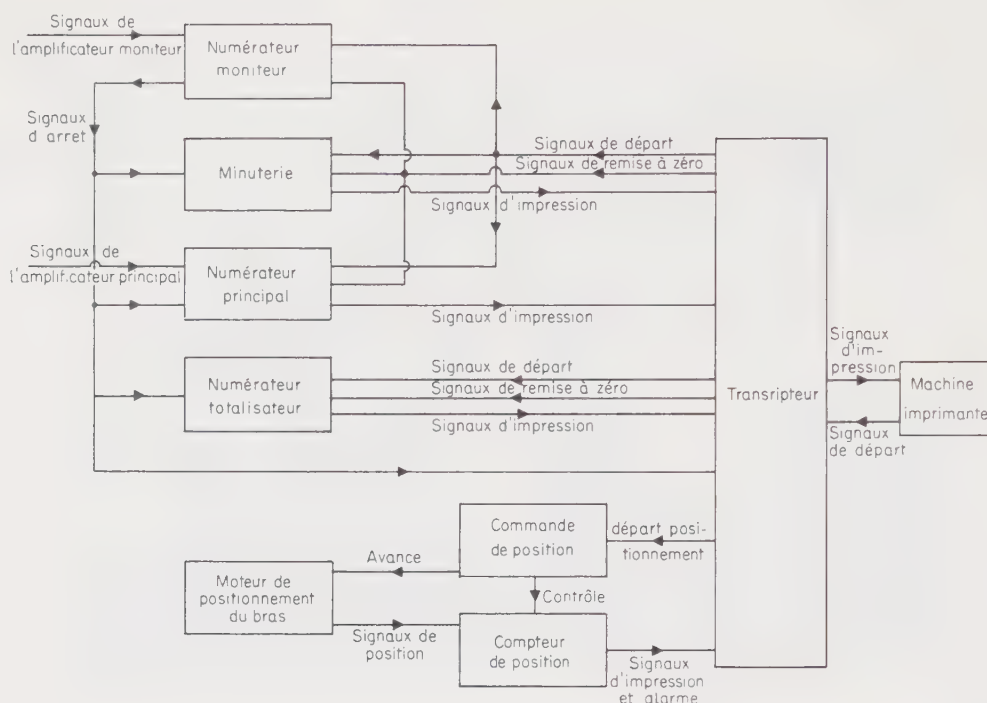


Figure 32 : Schéma de principe de l'automatisme.

Ces temps sont ajustés manuellement en cours de manipulation, entre 10 et 100 secondes environ.

11.5. AUTOMATISME : DESCRIPTION DES SÉQUENCES DE ROTATION

Le boîtier de commande automatique de rotation du bras comporte un petit moteur pas à pas mis en marche au moyen d'une impulsion de durée 1 s qui ferme le circuit d'alimentation.

L'arrêt se fait après rotation d'un tour (correspondant à une avance de 0,002 degré du bras et durant 3 s) par l'intermédiaire d'un microcontact et d'une came à 10 crans dont le profil a été étudié de manière à permettre un arrêt instantané.

Le tiroir "commande de position" comporte un présélecteur permettant d'envoyer, au cours de la séquence de rotation, 1, 2, 5, 10, 20, 50 ou 100 impulsions consécutives, séparées par 5 s. Elles sont comptées par un "compteur de position" (fig. 32), ainsi que les impulsions renvoyées par le micro-contact d'arrêt du moteur (il s'agit, en fait, d'un second microcontact et d'une seconde came montée sur le même arbre que la première, et dont les crans peuvent être légèrement décalés de manière que le signal de position précède la coupure).

Lorsque le nombre d'impulsions envoyées diffère du nombre d'impulsions en retour, un voyant "alarme" s'allume à la commande de position, et la remise à zéro du compteur de lignes de l'imprimante s'opère simultanément. Mais la manipulation peut continuer, car l'affichage du compteur de position, transcrit sur l'imprimante, correspond toujours aux tours effectivement faits par le moteur.

Un contacteur de fin de course ouvre le circuit d'alimentation du moteur lorsque l'avance de la vis micrométrique est proche de son maximum. Pendant la mesure, cette avance s'effectue toujours dans le sens du vissage, le contact du bras étant assuré par un ressort de rappel ; le transcripteur ordonne automatiquement la succession des séquences de comptage et de positionnement décrites ci-dessus. Il reste toutefois possible de reprendre à tout instant le contrôle manuel des opérations.

Nous avons prévu en outre la possibilité, en début de manipulation, d'un repérage de l'axe du faisceau ; la commande de position émet alors un train d'impulsions suffisamment rapprochées pour que le relais du circuit du moteur demeure "collé". On obtient ainsi une rotation continue du bras.

Ce mouvement continu peut, grâce à un inverseur de marche, se dérouler dans le sens rétrograde. Il est alors utilisé au retour à zéro du bras en fin de manipulation.

Pendant cette séquence, le compteur de position effectue un comptage à rebours.

Enfin, un système de débrayage réalisé en montant le moteur sur glissières permet de commander manuellement le mouvement du bras.

Cinquième partie

La microtexture des graphites nucléaires
et son évolution en pile

Chapitre XII

Les graphites nucléaires et leur texture poreuse

Nous avons réuni dans ce chapitre, après une description des constituants et de la fabrication des graphites nucléaires français, un ensemble de résultats concernant leur texture poreuse à l'état brut. Certains sont issus d'une revue bibliographique (mesures de densité - porosimétrie au mercure et méthodes d'adsorption). Les autres (étude de la microporosité totale par diffusion de rayons X ou de neutrons lents) sont la conclusion de nos mesures personnelles.

12.1. LES GRAPHITES NUCLEAIRES

Le graphite artificiel est actuellement le modérateur le plus utilisé en France dans les réacteurs industriels. C'est un matériau poreux, hétérogène et anisotrope ; ces propriétés, qui conditionnent toutes ses caractéristiques physiques, sont étroitement liées aux constituants de base et au processus de fabrication. Nous commencerons donc par décrire succinctement les conditions d'élaboration des graphites nucléaires français, telles qu'elles sont pratiquées à l'usine de Chedde de la Société Pêchiney, qui en produit la presque-totalité.

12.1.1. Matières premières :

Ce sont essentiellement du coke de pétrole (70 %) et du brai de houille (20 %). Les propriétés du coke ont une grande incidence sur celles du produit fini, ce qui impose en particulier la constance des approvisionnements. Le brai est destiné à jouer le rôle de liant. On ajoute en outre, dans un but de purification, un "amendement" (fluorure de sodium ou de magnésium).

12.1.2. Fabrication :

Elle comprend 4 stades :

* Fabrication du "cru" : le coke de pétrole est calciné et broyé, puis mélangé dans des proportions bien définies au brai pulvérisé. Le mélange passe dans des malaxeurs à palettes chauffés à 250°C, où il y a fusion du brai et début de pénétration dans les pores de coke. Il en sort une pâte granuleuse, ramenée à 107°C dans des conditionneurs avant d'être transférée à la presse de filage. A l'extrémité de celle-ci, le produit, encore plastique, est tronçonné en barres.

* Cuisson : cette opération, qui a pour but de cokéfier le brai, s'effectue dans des fours à 800°C. Elle conduit à un solide ayant une bonne conductibilité thermique et une résistivité suffisamment faible, pour faciliter la graphitisation.

* Imprégnation : les produits de cuisson sont réchauffés à 120°C, dégazés sous vide dans un autoclave, puis imprégnés de brai liquide sous une pression de 10 bars, ce qui remplit une grande partie des pores ouverts. Cette opération peut être répétée une deuxième fois, après une seconde cuisson. Elle conduit à une augmentation importante de la densité.

* Graphitisation : elle s'effectue à 2800°C, dans des fours où les produits eux-mêmes, noyés dans du granulé de coke et protégés par un mélange réfractaire, servent de résistance électrique. Elle opère le réarrangement des couches de carbone, en même temps que la régularisation et le grossissement des cristallites, ainsi qu'une élimination progressive des impuretés.

Tous les résultats dont nous ferons mention dans ce chapitre et dans le suivant ont été obtenus uniquement sur des graphites issus de coke de pétrole et de brai de houille, élaborés suivant ce processus.

12.2. CONNAISSANCES SUR LA TEXTURE POREUSE DES GRAPHITES NUCLÉAIRES

12.2.1. Mesures de densité. - Porosimétrie au mercure

La densité du cristal parfait de graphite, calculée à partir des données cristallographiques, est 2,266, alors que la densité apparente des produits nucléaires bruts, déterminée par pesée, varie de 1,5 à 1,8 suivant le nombre d'imprégnations. Il s'ensuit une porosité totale comprise entre 20 et 33 % (tableau 7). Une partie de ces pores provient du coke original. Le reste se forme au cours de la décomposition du liant, et se trouve nécessaire à l'évacuation des gaz de réaction [27]. On constate que la première imprégnation, beaucoup plus efficace que la seconde, opère une réduction relative de la porosité totale de presque 25 %.

La porosité déterminée par porosimétrie au mercure [28] figure comparativement au tableau 7. On constate que, quel que soit le nombre d'imprégnations, une fraction non négligeable du volume poreux (de l'ordre de 2 %) demeure inaccessible au mercure. Elle constitue la "porosité fermée".

Tableau 7
(Graphite de coke S)

Qualité	Densité apparente	Porosité totale	Porosité au mercure	Porosité fermée
non imprégné	1,53	32,41 %	31,24 %	1,17 %
imprégné 1 fois	1,68	25,66 %	23,52 %	2,16 %
imprégné 2 fois	1,79	20,57 %	18,00 %	2,57 %

Les spectres de porosimétrie au mercure [28] montrent que la majeure partie de la porosité est imputable à des pores de diamètres compris entre 3 et 5 microns. La hauteur du pic correspondant diminue au cours des imprégnations successives, mais sa position reste approximativement la même. Ces imprégnations se traduisent par contre par une augmentation du nombre de pores ouverts dans le domaine des diamètres inférieurs à 2 microns.

Pour les graphites considérés, la densité pycnométrique varie peu suivant le fluide utilisé (hélium, toluène, pétrole, alcool éthylique ou méthylique). Elle est de l'ordre de 2,1 à 2,2, soit inférieure de 3 à 7 % à la densité théorique, ce qui confirme la présence d'une importante porosité fermée.

12.2.2. Méthodes d'adsorption - désorption

Les pores de diamètre inférieur à 500 Å ne constituent qu'une fraction négligeable du volume poreux, et ne peuvent par suite être étudiés avec précision au porosimètre à

mercure malgré son "pouvoir de résolution" théorique de $150 \text{ \AA}$. D'ailleurs, les pressions de mercure utilisées pour travailler dans ce domaine sont de l'ordre de 500 à 1 000 kg/cm², ce qui laisse craindre une modification de la texture par écrasement.

Par contre, ces micropores ont une importante contribution à la surface interne et peuvent être atteints (du moins, dans la mesure où ils sont ouverts) par les méthodes d'adsorption.

La mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T. utilise d'ordinaire l'azote. On peut le remplacer avantageusement ici, en raison de la faible valeur de cette surface, par le xénon à la température de l'oxygène liquide [29] ou le krypton à celle de l'azote liquide [27]. Les valeurs trouvées sont généralement inférieures à 1 m²/g, le plus souvent de l'ordre de 0,5 à 0,8 m²/g. L'importance du dégazage préalable à cette mesure a été soulignée [30].

Le spectre de micropores obtenu par la méthode B.J.H. à partir des isothermes de désorption d'azote ou d'argon à la température de l'azote liquide présente essentiellement [31], du moins en ce qui concerne les graphites nucléaires bruts, un pic accentué pour un diamètre de l'ordre de 40 à 50 Å. Mais cette détermination repose sur l'hypothèse que les pores de diamètre supérieur à 600 Å (*) sont sans contribution appréciable à la surface spécifique, puisqu'on néglige dans le calcul la diminution correspondante de la couche physisorbée.

Il n'en est pas nécessairement ainsi pour une texture poreuse comme celle du graphite, les faces des cristallites parallèles aux plans (001) constituant une importante surface libre de rayon infini. L'excellent accord observé entre les surfaces calculées par les méthodes B.E.T. et B.J.H. ne suffit pas à écarter cette objection : des spectres différentiels très différents sont en effet susceptibles de conduire à la même valeur cumulée, et la négligence de la fraction de surface correspondant aux diamètres supérieurs à 600 Å peut se trouver artificiellement compensée par une surestimation du nombre de pores de quelques dizaines d'angströms.

Il semblerait encore préférable dans un tel cas d'analyser les isothermes en remontant, à partir d'une pression correspondant à la fin de l'évaporation capillaire.

12.3. ÉTUDE DE LA MICROPOROSITÉ TOTALE DES GRAPHITES NUCLÉAIRES PAR DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X ET DES NEUTRONS LENTS

12.3.1. Caractérisation des échantillons

Les graphites Pechiney sont caractérisés par le symbole suivant : Après l'initiale P de la société, une lettre ou un chiffre définit la granulométrie du coke :

F	:	grains de diamètre maximal	208 μ
2	:	"	833 μ
3	:	"	1651 μ etc...

Figure ensuite le nombre d'imprégnations :

A : graphite imprégné une fois
 AA ou A2 : graphite imprégné deux fois.

(*) diamètre du plus gros pore rempli de condensat capillaire à une pression égale à 0,99 fois la pression de vapeur saturante de l'adsorbat : limite supérieure des possibilités de la méthode de B.J.H.

La lettre N indique enfin s'il s'agit d'un produit de pureté nucléaire.

Les principales nuances utilisées dans les réacteurs sont :

P3AN pour l'aire support, les barres d'empilement et parfois les chemises (E.D.F.1)

P2A2N pour les chemises d'E.D.F.2, E.D.F.3 et E.D.F.4.

Nous avons en outre examiné quelques échantillons des nuances P2AN, PFA2N et P3A2N, mais en ne considérant dans tous les cas que des produits issus de coke Lockport M.

La détermination du coefficient ε_m pour la raie $K\alpha_1$ du cuivre [formule (27)] conduit à une valeur tout à fait indépendante de la nuance (fig. 33) :

$$\varepsilon_m = 4,1 \pm 0,2 \text{ cm}^2/\text{g}$$

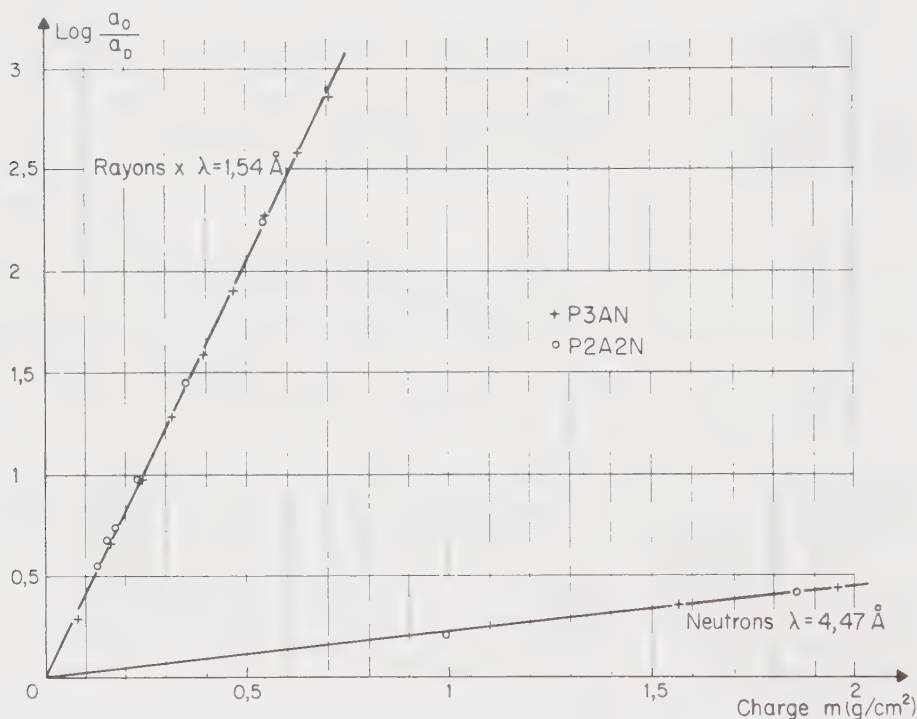


Figure 33 : Comparaison des coefficients massiques de pertes du graphite nucléaire pour les rayons X ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) et pour les neutrons lents ($\lambda = 4,47 \text{ \AA}$).

Bien que ce coefficient soit un peu plus faible que pour la plupart des noirs de carbone, il semble difficile d'obtenir des résultats précis sur des échantillons d'épaisseur supérieure à 6 mm (ce qui correspond déjà à une puissance transmise 30 fois plus faible que la puissance incidente). Nous avons le plus souvent opéré sur des lames d'épaisseur 2 à 4 mm, avec un régime de 30 kV, 20 mA. Les densités apparentes mesurées sur de telles lames sont toujours inférieures de 2 à 3 % à celles mesurées, par exemple, sur la totalité d'une barre d'empilement (1,65 en moyenne, pour du graphite P3AN).

On peut envisager, pour étudier des échantillons beaucoup plus épais, de faire appel à la diffusion centrale des neutrons lents, dont l'absorption par le carbone est, aux énergies considérées, négligeable devant celle des rayons X [32]. Nous avons eu la possibilité

d'effectuer quelques manipulations à Saclay sur un goniomètre utilisé pour des mesures de diffusion inélastique. Nous avons effectivement obtenu, pour une longueur d'onde moyenne de 4,47 Å, un coefficient ε_m 20 fois plus faible que pour les rayons X de longueur d'onde 1,54 Å (fig. 33) :

$$\varepsilon_m = 0.22 \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{g}$$

cette valeur tenant compte d'une fraction non négligeable de chocs inélastiques.

12.3.2. Etude de la distribution d'intensité transmise et calcul de la surface spécifique totale :

Rayons X : L'élargissement du faisceau primaire est "à peine perceptible" [24] en raison du petit nombre de micropores. Il est par suite nécessaire de faire des mesures très rapprochées.

Nous avons utilisé les pas :

$$\Delta\theta = 0.001 \text{ degré jusqu'aux environs de } \theta = 0.03 \text{ degré}$$

0.002	"	"	"	0.1	"
0.005	"	"	"	0.3	"
0.010	"	"	"	1	"
0.020	"	"	"	2	"

Les intensités très faibles comptées sur les ailes de la courbe de diffusion (inférieures à 10 coups par seconde) imposent des temps de comptage allant jusqu'à une demi-heure par pas.

La première singularité rencontrée dans l'application de la méthode générale de dépouillement décrite dans la troisième partie est la non-observation d'une zone asymptotique linéaire dans la représentation du produit $s^3 J(s)$ en fonction de s^3 : cette courbe présente, pour $s > 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$, une concavité constamment tournée vers les ordonnées négatives, remarque qui nous a amené à porter en abscisse, non plus le cube, mais le carré de la variable réciproque (fig. 34).

On constate que les valeurs de $s^3 J(s)$ s'alignent très convenablement dans ce système pour s supérieur à $s_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ ($\theta_0 \sim 0.7$ degré)

La loi asymptotique apparaît donc de la forme :

$$J(s) = As^{-3} + Bs^{-1}$$

Au premier terme, correspondant à la loi de Porod, s'ajoute ici un second terme rappelant la loi asymptotique de la diffusion par des disques de rayon R et d'épaisseur infiniment petite devant R . L'intensité réduite en collimation ponctuelle s'écrit en effet dans ce cas [2,33] :

$$i(s) = \frac{1}{2\pi R^2 s^2} \left[1 - \frac{1}{2\pi R s} J_1(2\pi R s) \right] \quad \text{soit : } i(s) \underset{s \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2\pi R^2 s^2}$$

On passe à la collimation linéaire en appliquant la projection (30) :

$$j(s) \underset{s \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2\pi R^2 s}$$

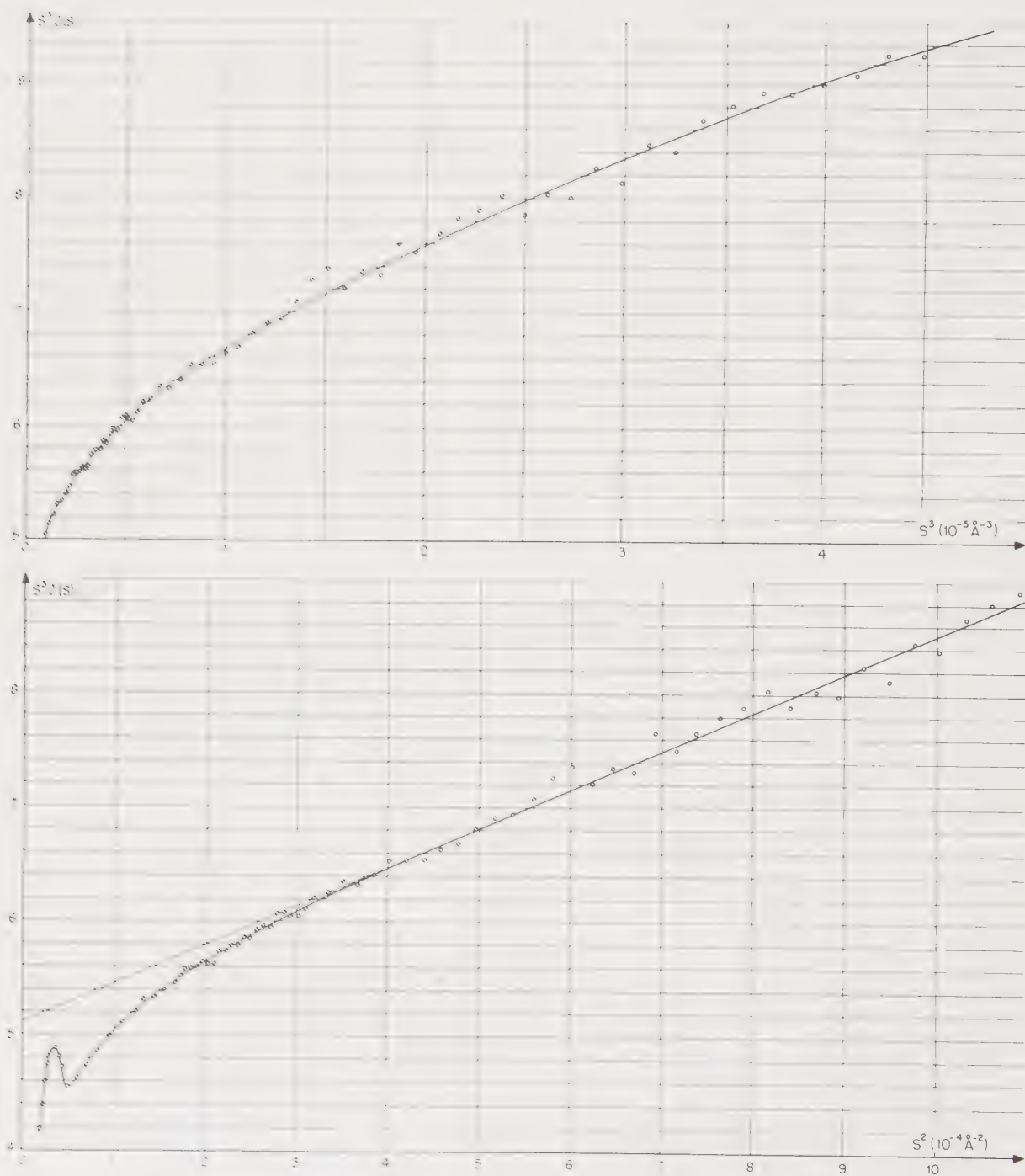


Figure 34 : Graphite P3AN (coke M) témoin : Recherche de la forme asymptotique de la distribution d'intensité diffusée (rayons X) ; afin d'alléger la figure, les points expérimentaux n'ont pas été tous représentés pour $S < 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

Les hétérogénéités "bidimensionnelles" que nous venons de mettre en évidence sont vraisemblablement des surfaces de contact entre cristallites d'un même grain. Elles ne peuvent pas être considérées à proprement parler comme des pores et nous avons retranché l'intensité diffusée correspondante comme s'il s'agissait d'un bruit de fond. Il se peut d'ailleurs qu'un phénomène analogue, mais d'une importance moindre, ait été à l'origine du fond "continu" observé dans le cas des noirs de carbone (fig. 16), bien qu'il ne nous ait pas semblé indispensable d'introduire alors un terme en s^{-1} pour décrire la loi asymptotique dans le domaine exploré.

Un nouveau problème se pose au sujet de l'extrapolation à l'origine de la distribution d'intensité diffusée par les hétérogénéités bi-dimensionnelles. Nous avons simplement adopté une loi de Gauss tangente à la loi en s^{-1} à l'abscisse s_0 . L'influence de cette approximation est d'ailleurs faible, l'intensité retranchée à l'angle zéro n'excédant pas 10^{-5} J(o).

Une fois cette correction faite, la surface spécifique totale se calcule à partir du terme en s^{-3} . Plus de 20 échantillons d'épaisseurs diverses de chacune des nuances étudiées, taillés perpendiculairement ou parallèlement à la direction de filage et choisis dans des lots différents, nous ont donné un ensemble remarquablement groupé de résultats, permettant de conclure que le nombre d'imprégnations et la granulométrie du coke n'ont pas d'influence systématique sur la valeur de la surface, et que la microporosité proprement dite apparaît isotrope dans les limites de la précision expérimentale :

$$S_{sp} = 3,2 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$$

Toutefois, sur 2 échantillons isolés des nuances PFA2N et P3AN, des surfaces plus importantes, respectivement égales à 4,7 et 4,4 m^2/g , ont été obtenues et vérifiées par plusieurs expériences, sans qu'il ait été possible de déterminer avec certitude la raison de cet écart.

Quoi qu'il en soit, ces surfaces sont très supérieures à celles données par la méthode B.E.T.. La microporosité des graphites nucléaires bruts est donc en grande partie inaccessible aux gaz.

Neutrons. Dans les expériences de diffusion de neutrons, la zone asymptotique de la distribution d'intensité transmise ne présente pas le même aspect que dans le cas des rayons X. Le produit $s^3 J(s)$ varie linéairement en fonction de s^3 pour $s > 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (fig. 35), l'important fond continu de diffusion inélastique voilant sans doute la diffusion par les hétérogénéités bi-dimensionnelles. Néanmoins, les surfaces spécifiques obtenues sur 2 échantillons d'épaisseurs 10 et 12,5 mm (respectivement 3,32 et 3,24 m^2/g) sont en parfait accord avec les résultats des rayons X.

12.3.3. Fonctions de répartition des diamètres de micropores

Le diamètre moyen des pores qui participent à l'effet de diffusion centrale et que l'on peut supposer dispersés, se déduit de l'étude de la fonction $q(o) - q(t)$ au voisinage de l'origine (cf. § 8.2.) :

$$\frac{1}{2} L_1 = 150 \pm 25 \text{ \AA}$$

Il est à remarquer que cette longueur, qui est une moyenne *géométrique* pondérée en surface doit se trouver particulièrement influencée par les plus petits diamètres. Or, la valeur trouvée pour le graphite est relativement grande, si l'on se réfère par exemple aux résultats obtenus pour les solides microporeux et les oxydes de nickel étudiés dans la troisième partie. Cette première constatation suggère que des pores de plusieurs centaines ou même de plusieurs milliers d'angströms peuvent se trouver ici en nombre suffi-

sant pour avoir une part non négligeable à la surface interne. Nous allons voir, en la précisant, que cette propriété est caractéristique de la texture poreuse des graphites étudiés.

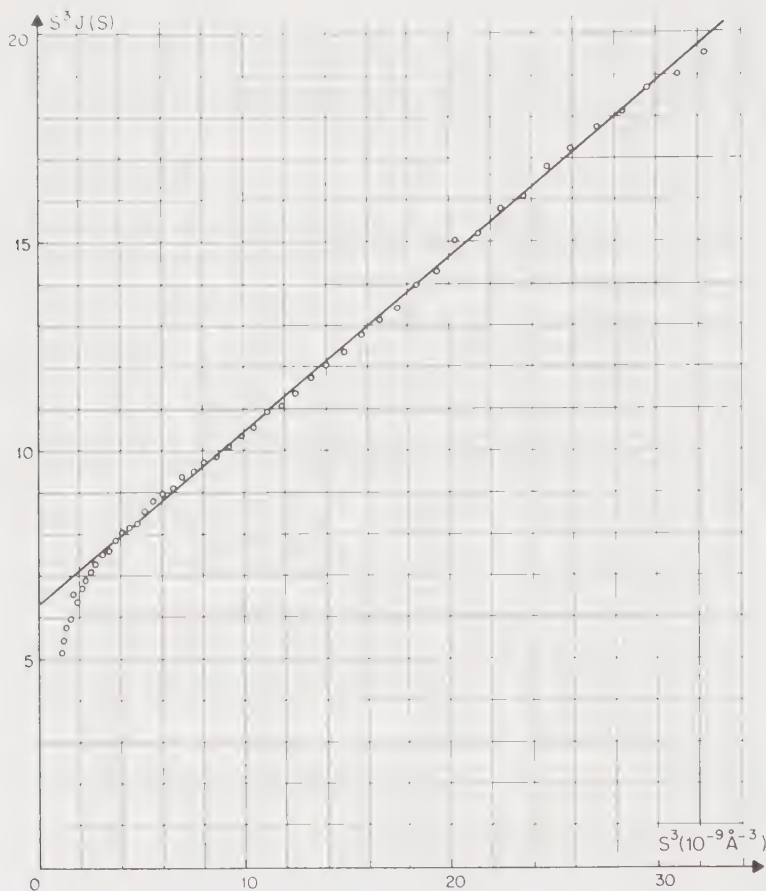


Figure 35 : Graphite P3AN (coke M) témoin : Recherche de la forme asymptotique de la distribution d'intensité diffusée (neutrons).

Un certain nombre de travaux antérieurs [21, 34] ont montré que la représentation de Guinier ($\log J. / s^2$) de l'intensité transmise par les graphites artificiels ne comporte pas de partie linéaire, ni même de rupture de pente. La forme "réciproque" de cette propriété se retrouve sur la courbe représentative de la fonction $q(o) - q(t)$, qui ne présente aucun point d'inflexion dans le domaine exploré ($0 < t < 2000 \text{ \AA}$). Nous avons eu recours par suite à la méthode d'approximations successives déjà employée pour l'oxyde de nickel NRA (cf. § 8.3.) :

Lorsque l'abscisse de raccordement s_K d'un faisceau diffusé "fictif" $I_K(s)$ décroît à partir de s_o , la déformation de la fonction $q_K(o) - q_K(t)$ associée peut être suivie sur la longueur L_K qui figure au premier terme de son développement limité [14] :

$$q_K(o) - q_K(t) \underset{t \rightarrow 0}{\sim} p'(o)t^2 \log \frac{t}{L_K}$$

La figure 36 met en évidence une différence essentielle entre les processus de convergence de $q_K(o) - q_K(t)$ vers $q(o) - q(t)$ dans le cas du graphite et dans celui de l'oxyde NRA : pour ce dernier, les approximations choisies conduisent, pour $s_K < 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$,

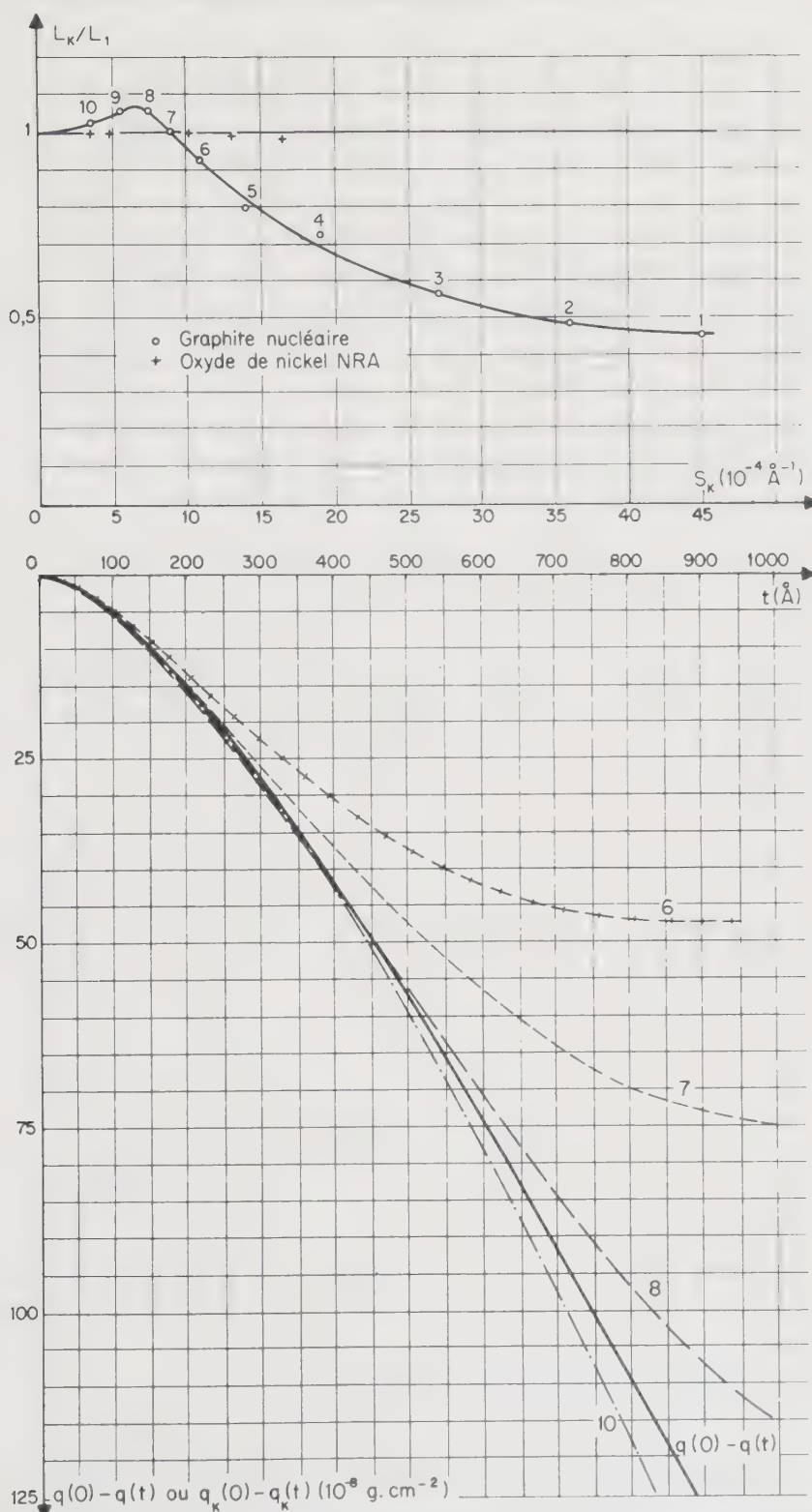


Figure 36 : Graphite P3AN (coke M) témoin : Description de $q(0) - q(t)$ par approximations successives.

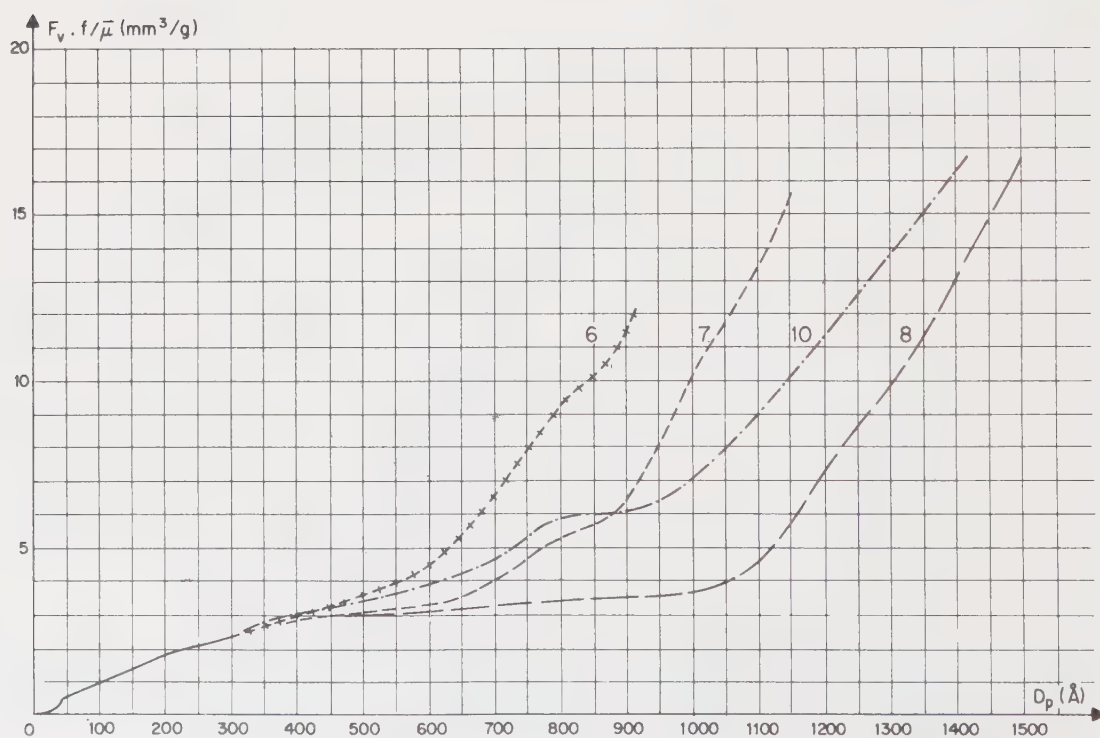
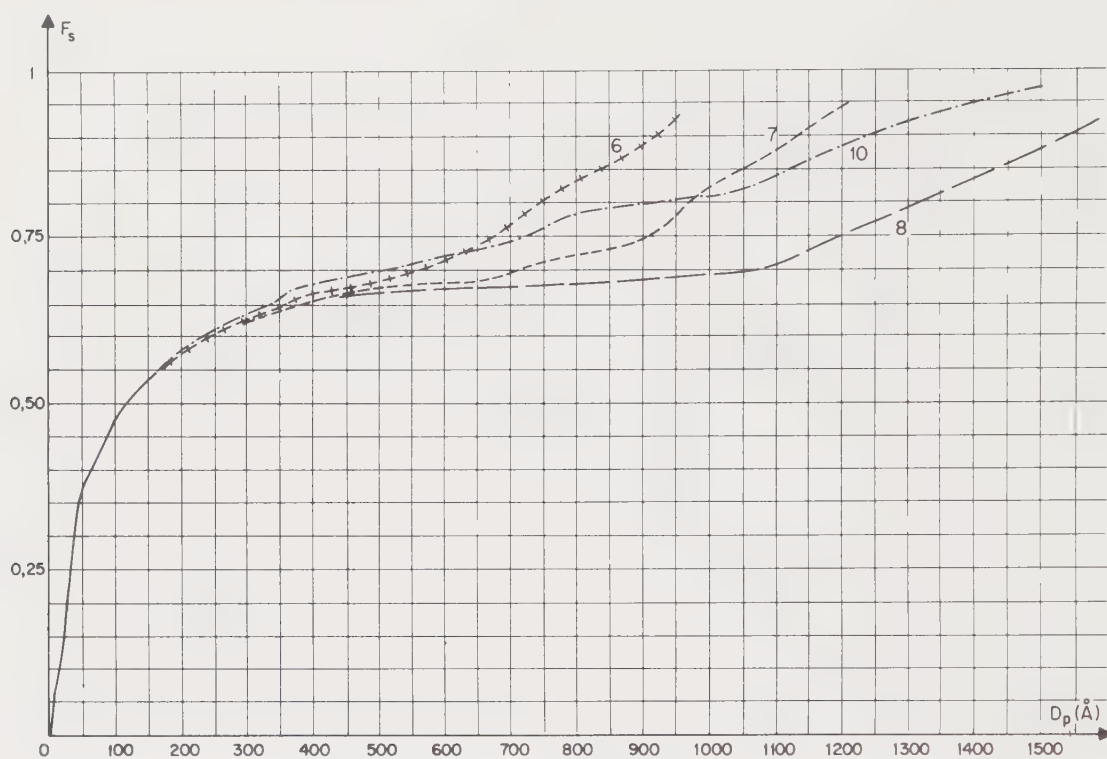


Figure 37 : Graphite P3AN (coke M) témoin : Spectre de micropores - Influence de l'approximation choisie.

à la même valeur $L_K = L_1$. Les fonctions $q_K(o) - q_K(t)$ associées ont donc toutes, au voisinage de l'origine, une partie commune avec $q(o) - q(t)$. En d'autres termes, les hétérogénéités de diamètre croissant qu'elles introduisent n'ont plus aucune part à la surface spécifique. Pour le graphite, au contraire, le passage d'une approximation à la suivante modifie, quel que soit s_K , la totalité des valeurs de $q_K(o) - q_K(t)$, ce qui confirme la participation à la surface de pores de gros diamètres.

Deux conséquences s'ensuivent immédiatement :

1/ Il est impossible d'approcher avec précision la fonction $q(o) - q(t)$ sur un assez grand domaine de valeurs de t sans prendre pour faisceau diffusé la totalité du faisceau transmis, solution inexploitable puisqu'elle conduit à un coefficient de diffusion rigoureusement infini. L'approximation 10 de la figure 36 représente en fait la limite pratique du côté des petites valeurs de s_K .

2/ Les fonctions F_s et $F_v.f/\bar{\mu}$ associées aux différentes approximations ne se complètent plus de la même manière que sur la figure 28. On remarque toutefois (fig. 37) que les résultats sont convenablement indépendants des approximations représentées jusqu'à un diamètre de l'ordre de 500 Å. Les courbes n° 7 et n° 10, qui correspondent aux valeurs L_K les plus proches de L_1 , donnent des résultats voisins jusqu'à près de 1 000 Å, et constituent vraisemblablement un bon encadrement des fonctions cherchées. Les courbes n° 6 et n° 8 en sont également éloignées du côté des gros pores, la première par excès, la seconde par défaut.

Les modèles de pores sphériques ou cylindriques, pour lesquels les fonctions F_s et F_v représentent effectivement des répartitions de diamètres (cf. 2ème partie) sont probablement suffisants dans le cas du graphite. La valeur non nulle de $\gamma''(o)$ permet d'ailleurs de pencher ici pour une texture du type "réseau de canaux". Si aucune comparaison directe avec les mesures d'adsorption n'est possible pour les échantillons bruts, en raison de l'importance de la porosité fermée, une vérification indirecte de nos résultats apparaîtra au chapitre suivant, à partir des effets de l'oxydation thermique (§13.2.1.).

En conclusion, et malgré les difficultés rencontrées, on peut déduire de cette étude que les pores de diamètre inférieur à 500 Å contribuent à 70 % de la surface interne, et que leur diamètre le plus probable est de l'ordre de 30 Å.

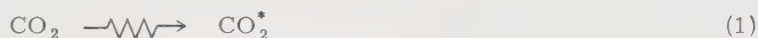
Chapitre XIII

Contribution à l'étude de l'oxydation des graphites nucléaires

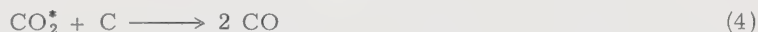
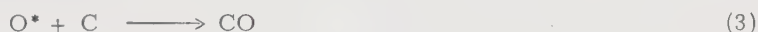
13.1. LA CORROSION RADIOLYTIQUE DES GRAPHITES NUCLÉAIRES PAR L'ANHYDRIDE CARBONIQUE

Dans les réacteurs à modérateur de graphite utilisant l'anhydride carbonique comme gaz caloporteur, les problèmes posés par la compatibilité de ces deux corps en température, en pression et sous irradiation sont d'une importance capitale. L'empilement doit en effet conserver, au cours de la vie du réacteur, des caractéristiques mécaniques et neutroniques précises. Or, le transfert de carbone résultant des réactions d'oxydo-réduction C-CO₂ est à la fois nuisible de ces deux points de vue. A titre d'exemple, les calculs développés pour un réacteur du type "E.D.F.3" conduisent, pour l'empilement, à une perte de poids maximale admissible de l'ordre de 15 %, et l'extrapolation à ce réacteur des mesures faites sur "G2 - G3", "Calder Hall" et "E.D.F.1" prévoit un taux de corrosion de 0,4 à 0,6 % par an.

Afin d'améliorer cette situation pour les piles futures, de nombreuses études sur le mécanisme et la cinétique de la réaction graphite-anhydride carbonique ont été développées depuis une dizaine d'années. Elles ont conduit à penser que l'irradiation en pile, principalement sous l'effet des rayonnements γ et des neutrons, engendre au sein du gaz caloporteur les "espèces actives" O^{*} et CO₂^{*} [35, 36] :



qui attaquent le graphite par les réactions :



En l'absence de rayonnements, les formes "classiques" des réactions (2) et (4) seraient négligeables au-dessous de 625°C.

Ces mécanismes ont attiré particulièrement l'attention sur les processus d'oxydation du graphite par l'oxygène, et ont suggéré l'étude parallèle de l'oxydation thermique par l'air et radiolytique par le CO₂. Nous ne l'aborderons ici que sous l'angle de l'évolution de la microtexture à un taux d'usure donné.

13.2. ÉVOLUTION DE LA MICROT texture DES GRAPHITES NUCLÉAIRES AU COURS D'OXYDATIONS THERMIQUES ET RADIOLYTIQUES

Les résultats que nous présentons entrent dans le cadre d'une participation d'Électricité de France à l'étude de l'oxydation thermique et radiolytique des graphites nuclé-

aires poursuivie par la "Section de Cinétique Chimique Appliquée" du Commissariat à l'Energie Atomique. Notre contribution porte sur l'examen en diffusion centrale d'échantillons préparés au C.E.A., où des échantillons semblables ayant subi le même traitement de corrosion sont soumis par ailleurs à des mesures d'adsorption à l'azote, de porosimétrie au mercure, de densité à l'hélium, de résistance à la compression, ainsi qu'à des imprégnations d'argent. L'ensemble de ces résultats fait l'objet de communications à la 8^{ème} Conférence Biennale sur le Carbone [37].

Tous les échantillons ont été soumis, avant oxydation, à un traitement de purification à haute température ($> 3\,000^{\circ}\text{C}$) en atmosphère inerte [38]. Nous avons vérifié que ce traitement, qui modifie quelque peu le spectre des micropores ouverts [27], est sans influence sur la microporosité totale.

Deux études ont été conduites simultanément :

13.2.1. Evolution de la microtexture du graphite nucléaire purifié au cours de l'oxydation par l'air sec ou humide à 620°C .

Les échantillons examinés sont des lames de 2 mm d'épaisseur et de section carrée de côté 40 mm. Ils correspondent à des taux d'usure variant de 0 à 23 %. Aucune différence essentielle n'a pu être mise en évidence, du point de vue des rayons X, entre les processus d'oxydation en air sec ou humide. Dans les deux cas, les principaux phénomènes suivants ont été observés :

Aspect de la distribution d'intensité transmise

Dès les plus faibles taux d'usure, l'allure asymptotique de la distribution d'intensité transmise se trouve profondément modifiée par l'oxydation : la courbe représentative du produit $s^3J(s)$ tend ici par valeurs supérieures vers une parallèle à l'axe des abscisses qu'elle atteint pour $s \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, traduisant simultanément l'atténuation de l'effet d'arêtes et la disparition de la diffusion en s^{-1} constatée sur l'échantillon témoin. Si l'interprétation donnée alors à ce dernier phénomène est correcte, son absence signifie ici que la corrosion a provoqué, en quelque sorte, un "déchaussement" et une individualisation des cristallites.

Surface interne

Elle croît lentement, en début de corrosion, d'environ 1 % par % d'usure (fig. 38) mais subit, au-delà de 20 %, une augmentation plus rapide.

Spectres de micropores

On observe, consécutivement à l'évolution de la distribution d'intensité transmise, une déformation du spectre de microporosité totale, qui traduit une augmentation du diamètre des pores, la courbe obtenue après oxydation croisant la courbe correspondant à l'échantillon témoin (fig. 39). La longueur $1/2 L_1$ croît parallèlement de 150 Å (témoin) à 500 Å (usure 17 %) pour rediminuer ensuite jusqu'à 250 Å (usure 23 %).

En conclusion, les résultats obtenus en diffusion centrale démontrent que l'augmentation importante de la surface B.E.T. en début d'usure, d'ailleurs plus rapide en air humide qu'en air sec [37], est principalement due à l'ouverture de la porosité fermée. En effet, l'échantillon oxydé en air humide jusqu'à une perte de poids de 1 % conduit à un spectre de microporosité ouverte par la méthode de Pierce [39] confondu avec le spectre de microporosité totale du témoin (fig. 39). La corrosion opère ensuite une importante transformation des micropores, dont la taille augmente en même temps que les angles "s'arrondissent". Les spectres de microporosités totale et ouverte demeurent, pour les échantillons oxydés en air humide, en bonne coïncidence aux diamètres supérieurs à 150 Å (fig. 39), l'écart observé pour les plus petits pores traduisant vraisemblablement la différence entre les rayons d'entrée et les rayons intérieurs. Dans le cas de l'oxydation en air sec, l'ouverture des micropores n'est pas encore totale après 15 % d'usure.

Les effets signalés au-delà de 20 % d'usure semblent traduire la formation de nouveaux micropores.

13.2.2. Evolution de la microtexture du graphite nucléaire purifié au cours de l'oxydation sous rayonnements par l'anhydride carbonique, à 250°C - 40 bars

Les échantillons examinés correspondent à des taux d'usure de 8, 12 et 18 %. Ils ont été oxydés sous un flux γ d'environ $0,6 \text{ wg}^{-1}$. Les principaux phénomènes suivants ont été observés :

Aspect de la distribution d'intensité transmise

Pour les 3 groupes d'échantillons, l'allure asymptotique de la distribution d'intensité transmise est semblable à celle de l'échantillon témoin. On remarque toutefois une augmentation sensible de la diffusion par les hétérogénéités bi-dimensionnelles avant 8 % d'usure, suivie d'une baisse au-delà de 15 % (tableau 8).

Tableau 8

Evolution de la forme asymptotique de l'intensité réduite en collimation linéaire $j(s)$.

Oxydation radiolytique Usure %	Coefficient normé du terme en	
	$s^{-3} : A/m^2 a$	$s^{-1} : B/m^2 a$
0	1,20	0,60
8	0,75	1,04
12	$0,69 \cdot 10^{+3} \text{g. cm}^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-10} \text{g. cm}^{-2}$
18	0,75	0,77

Surface interne

Elle diminue de façon très importante en début de corrosion, puis se stabilise à 60 % de sa valeur initiale (fig. 38)

Spectres de micropores

Parallèlement, les spectres de microporosité totale révèlent une contraction à peu près uniforme des micropores (fig. 40).

La légère augmentation de la longueur $1/2 L_1$, qui passe de 150 Å (témoin) à 220 Å (usures 12 et 18 %) ne traduit donc pas ici le grossissement des pores, mais le déplacement vers les plus grands diamètres de la participation à la surface interne.

En conclusion, les effets sur la microtexture du graphite purifié, de la corrosion radiolytique par le CO_2 à 250°C sous 40 bars, apparaissent, à usure égale, extrêmement différents de ceux de la corrosion thermique par l'air sec ou humide à 620°C. La méthode B.E.T. conduit par ailleurs à des conclusions semblables, la surface accessible ayant, sous irradiation, tendance à diminuer légèrement [37].

Ces résultats sont conséquences du gonflement des cristallites de graphite par effet Wigner [40, 41], gonflement qui se produit dans la direction de l'axe c , perpendiculairement aux plans hexagonaux.

Cette extension de réseau, qui provoque la contraction des pores les plus étroits, explique aussi l'augmentation des surfaces de jonction entre cristallites, mais elle ne permet pas d'en préciser l'orientation : il peut en effet se produire à la fois une dila-

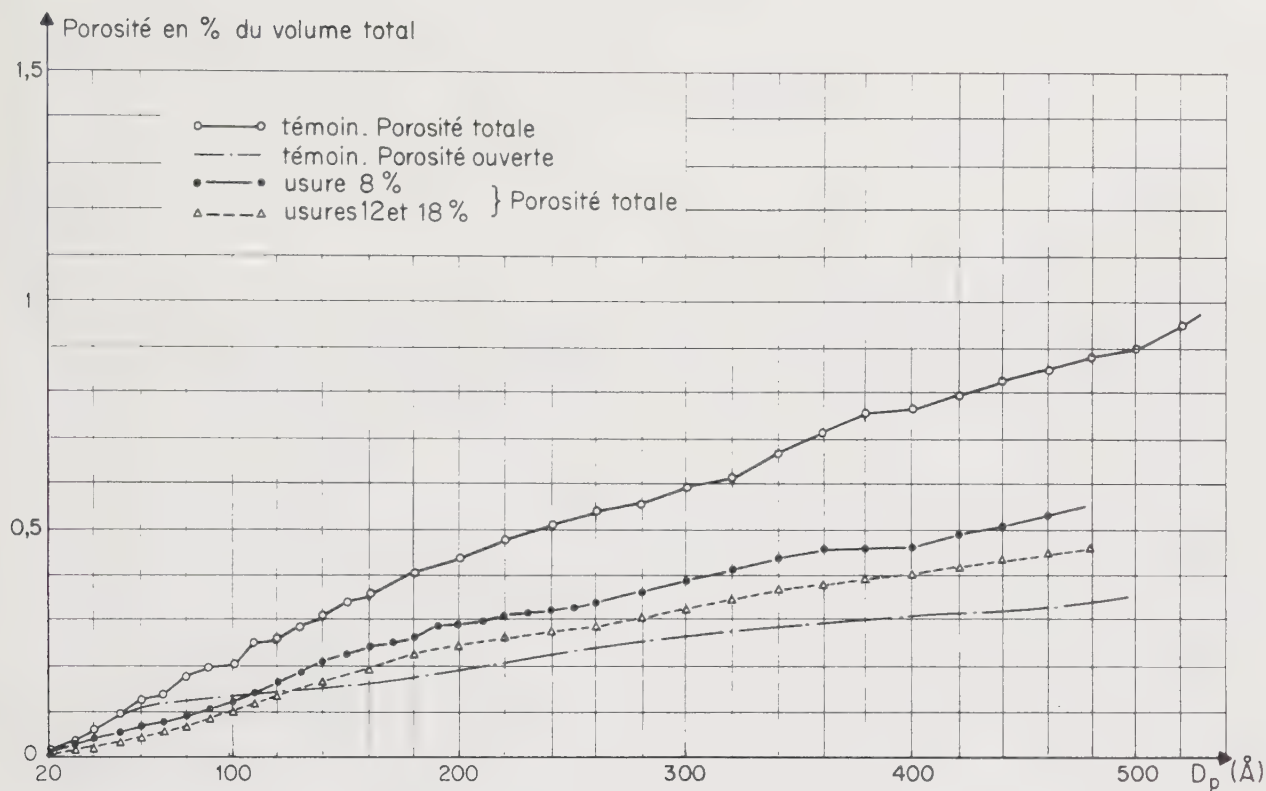


Figure 40 : Graphite P3AN (coke M) : Evolution du spectre de micropores. Oxydation radiolytique sous CO₂ (250°C - 40 bars - 0,6 wg⁻¹).

tation de jonctions latérales due à l'augmentation du paramètre c , et une création de nouvelles jonctions par rapprochement des "faces de clivage" (001).

L'usure semble ne s'être pas manifestée au niveau de la microporosité restante. Les résultats de porosimétrie au mercure [37] montrent que l'attaque s'est portée plutôt sur les pores de diamètre 3 à 5 microns.

NOTE AJOUTÉE À LA CORRECTION

La forme asymptotique particulière de l'intensité diffusée aux petits angles par les graphites artificiels que nous avons observée dans nos expériences est en accord, pour l'essentiel, avec les résultats récemment publiés par Mering et Schiller [45] sur des échantillons de coke LOCKPORT graphité à 2700°C. Ces auteurs ont constaté par ailleurs que le coefficient B de la loi en s^{-1} varie, au cours de la graphitisation, en sens inverse du nombre moyen de plans (001) par cristallite, ce qui les conduit à attribuer l'effet étudié à des jonctions parallèles à ces plans.

Conclusion générale

Nous avons, au cours de ce travail, conduit la caractérisation des solides hétérogènes à deux phases par diffusion centrale des rayons X jusqu'au calcul des distributions de diamètres des "particules" (pores ou grains), dans l'hypothèse où celles-ci sont dispersées et géométriquement semblables.

Ces distributions peuvent être tracées en portant en ordonnée une grandeur proportionnelle au nombre (f_N), à la surface (f_s), ou au volume (f_v) des particules de diamètre D , le mot "diamètre" étant entendu ici au sens généralisé de "plus grande distance de 2 points quelconques de la particule". L'hypothèse de dispersion suppose simplement que l'on peut faire subir à une particule quelconque une translation de module égal à son diamètre sans l'amener en contact avec ses proches voisines. Le volume total d'hétérogénéité peut donc n'être pas nécessairement négligeable devant le volume de l'échantillon.

La méthode s'applique de façon particulièrement commode aux systèmes de sphères, les distributions de diamètres s'exprimant alors à partir de la fonction caractéristique moyenne de Porod $\bar{\gamma}(r)$ par les relations :

$$f_N(D) = \frac{1}{D^2 \bar{\gamma}'''(0)} [\bar{\gamma}''(D) - D \bar{\gamma}'''(D)]$$

$$f_s(D) = \frac{-1}{2 \bar{\gamma}'(0)} [\bar{\gamma}''(D) - D \bar{\gamma}'''(D)]$$

$$f_v(D) = \frac{D}{3} [\bar{\gamma}''(D) - D \bar{\gamma}'''(D)]$$

Partant de ces formules, nous avons montré qu'elles peuvent encore convenir à des systèmes divers de canaux, isolés ou intercommunicants, et qu'elles conduisent alors aux distributions des diamètres *d'entrée* de ces canaux, assez indépendamment de leur longueur. Cet aspect simplifié de la méthode générale permet de raccourcir considérablement les calculs, mais les distributions obtenues subissent, au voisinage de l'origine, une perturbation due aux arêtes de l'interface.

L'étude de cette perturbation a montré qu'elle influe particulièrement sur les distributions f_N et f_s , cette dernière présentant à l'origine une valeur proportionnelle à la longueur totale de la "ligne d'arête" $\mathcal{L}$ par unité de surface de l'échantillon :

$$f_s(0) = \frac{2}{3\pi} \frac{\mathcal{L}}{S} \quad \text{pour des arêtes orthogonales.}$$

Par contre, la distribution en volume y est beaucoup moins sensible, et nous l'avons pour cette raison systématiquement calculée dans toutes les applications expérimentales.

Une deuxième perturbation, introduite par une éventuelle compacité du système de particules, a été étudiée sur des modèles de sphères. Elle se traduit par l'apparition d'oscillations particulièrement gênantes au voisinage de l'origine.

Le calcul de la fonction de Patterson $p(r)$, préliminaire à celui des distributions de diamètres, a été développé à partir des formules de la diffusion multiple, en passant par l'intermédiaire de sa projection $q(t)$. La méthode exposée, fondée sur la recherche des points d'inflexion de $q(0) - q(t)$, a l'avantage de s'affranchir d'une extrapolation graphique à l'origine, souvent hasardeuse, du faisceau diffusé. Elle permet éventuellement de séparer plusieurs échelles de microtexture, tout en caractérisant les hétérogénéités de beaucoup plus gros diamètre, inaccessibles à la méthode, par une longueur moyenne et par leur contribution, si faible soit-elle, à la surface interne.

Lorsque cette séparation n'est pas possible, la méthode générale a été remplacée par une méthode d'approximations successives convergeant vers les distributions cherchées.

L'étude au voisinage de l'origine de la fonction $q(t)$ nous a permis :

* d'obtenir l'expression générale de son développement en puissances croissantes de t :

$$q(t) = q(0) - p'(0)t^2 \operatorname{Log} \frac{t}{L_1} - \frac{p'''(0)}{8} t^4 \operatorname{Log} \frac{t}{L_2} - \frac{p^{(2k-1)}(0)}{(2k-1)!} \frac{(2k-1)(2k-3)\dots 3}{2k(2k-2)\dots 4} t^{2k} \operatorname{Log} \frac{t}{L_k} - \dots$$

ainsi qu'une interprétation des longueurs L_1 et L_2 qui y figurent, respectivement proportionnelles aux moyennes géométriques des diamètres de particules, affectés des poids $f_s(D)dD$ et $f_N(D)dD$;

* de montrer que les déterminations de la surface spécifique par les méthodes dites de la diffusion simple et de la diffusion multiple ne sont pas distinctes, et qu'elles doivent conduire par suite au même résultat si aucune forme *a priori* n'a été imposée à L_p et si les calculs ont été effectués avec une précision suffisante.

Nous avons réuni l'ensemble de ces méthodes et de ces résultats dans un programme de dépouillement rédigé en FORTRAN 4 et exploité sur ordinateurs IBM 7 094 ou CDC 6 600, qui assure le traitement complet des données jusqu'au tracé des distributions de diamètres.

Parmi les nombreux exemples expérimentaux qui ont servi de test à notre calcul, les échantillons de gels de silice, de verre microporeux et d'oxydes de nickel dont les mesures d'intensité nous ont été confiées par l'Institut de Recherches sur la Catalyse ont donné lieu à une intéressante comparaison avec les mesures d'adsorption d'azote et permis d'éclaircir certaines divergences entre les surfaces calculées par diffusion centrale et par la méthode B.E.T. En ce qui concerne les solides divisés, l'étude de 5 noirs de carbone et de deux silices de combustion a confirmé les prévisions sur l'influence de l'empilement des particules.

Les carbones microporeux ont été abordés sur deux cas extrêmes : un charbon de noix de coco de $400 \text{ m}^2/\text{g}$, dont la surface interne est attribuable en totalité à la présence d'anfractuosités aux contours anguleux, d'un diamètre d'entrée de l'ordre de $10 \text{ \AA}$ - et les graphites artificiels de type nucléaire, dont nous avons montré qu'ils constituent, du point de vue des rayons X, un exemple particulièrement délicat, en raison à la fois de leur faible surface (3 à $4 \text{ m}^2/\text{g}$) et de la participation pour 30% à cette surface de pores de diamètre supérieur à $0,1 \mu$.

Ces graphites donnent une diffusion centrale étroite et peu intense dont la mesure nécessite une grande précision angulaire et des durées de manipulation importantes. Nous avons résolu ces difficultés par la réalisation d'un appareillage à compteur permettant des déplacements d'un millièème de degré parfaitement reproductibles du bras de mesure,

et assurant la succession automatique des opérations de comptage et de rotation suivant un programme pré-établi.

Ce dispositif a été plus spécialement appliqué à l'étude de la corrosion radiolytique des graphites nucléaires par l'anhydride carbonique, menée en collaboration avec le Commissariat à l'Energie Atomique :

La comparaison d'échantillons de graphite purifié oxydés thermiquement par l'air à 620°C, et radiolytiquement par le CO₂ à 250°C sous 40 bars, a permis de mettre en évidence une différence fondamentale entre ces deux processus ; l'oxydation thermique se traduit, jusqu'à une perte de poids de 20 %, par une croissance lente et régulière de la surface totale, en liaison avec un grossissement et un arrondissement des micropores. Dans l'oxydation radiolytique, au contraire, le gonflement des cristallites de graphite sous l'effet des neutrons entraîne une striction des micropores et une chute importante de la surface interne, la corrosion se produisant surtout au niveau des macropores. Il est donc impossible de chercher à simuler l'évolution du graphite en pile à partir d'expériences de corrosion thermique dans l'air.

Une autre caractéristique de la microtexture des graphites nucléaires se comporte différemment vis à vis des deux modes d'oxydation : les surfaces de jonction entre cristallites, que nous avons mises en évidence dans le graphite brut à partir de leur diffusion en s⁻¹, disparaissent avant 4 % d'usure en oxydation thermique ; en oxydation radiolytique, au contraire, elles voient leur importance s'accroître, en début d'irradiation, par suite des extensions de réseau dans le sens de l'axe C, et ne tendre à diminuer qu'après 15 % d'usure.

Ces exemples montrent comment la diffusion centrale des rayons X peut permettre de décrire, par l'évolution des caractéristiques d'un *modèle*, diverses transformations subies par la microtexture d'un solide hétérogène.

Annexes

Annexe I

Diffusion centrale des neutrons lents

Nous nous proposons dans cette annexe d'aborder succinctement les mécanismes fondamentaux de la diffusion cohérente des neutrons lents, suivant un plan semblable à celui adopté pour les rayons X dans les chapitres 1 et 2. Les formules obtenues ont été utilisées dans le dépouillement des expériences sur le graphite décrites au chapitre 12.

1. SECTION EFFICACE DIFFÉRENTIELLE D'UN MOTIF ÉLÉMENTAIRE

La diffusion des neutrons par la matière est essentiellement un phénomène nucléaire [32] : contrairement au cas des rayons X, l'importance de la diffusion électronique est négligeable (excepté pour les matériaux magnétiques, qui ne sont pas considérés ici).

Dans l'hypothèse de la diffusion élastique pure, l'atome est supposé "rigidement lié", et se comporte comme doué d'une masse infinie. La résolution classique de l'équation de Schrödinger par séparation des variables [42, 43] conduit, pour un noyau isolé M (cas de la diffusion "S"), à une section efficace différentielle de la forme :

$$\sigma_M(\theta) = r_n^2$$

où r_n est la longueur ou amplitude de diffusion du noyau considéré, qui peut prendre des valeurs négatives dans le cas de certains éléments légers (hydrogène, lithium, titane par exemple), mais qui est généralement positive et, dans le cas des éléments lourds, voisine du rayon nucléaire.

Pour le carbone [32] :

$$r_n = 6,61 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \quad \sigma_M(\theta) = 43,7 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$$

2. SECTION EFFICACE DIFFÉRENTIELLE D'UN VOLUME FINI DE MATIÈRE

Un faisceau de neutrons monocinétiques (vitesse v) peut être considéré, pour la description mathématique des phénomènes de nature purement ondulatoire, comme un rayonnement dont la longueur d'onde est donnée par la formule de De Broglie : $\lambda = h/mv$ (h : constante de Planck ; m : masse du neutron).

Le calcul de la diffusion par un volume fini de matière se conduit donc, de ce point de vue, de manière analogue à celui développé au paragraphe 1.2., et la formule (3) est encore applicable, à condition d'y remplacer r_e par r_n et la densité électronique $\rho(r)$ par la densité nucléaire $\rho_n(\vec{r})$.

On peut aussi revenir à l'équation de Schrödinger, et en rechercher une solution correspondant au potentiel $\psi(\vec{r})$ du volume de matière considéré. Le calcul a été effectué [44] pour un potentiel "carré" à symétrie sphérique :

$$\mathcal{V}(\vec{r}) = \mathcal{V} \quad \text{pour} \quad |\vec{r}| < R ; \quad \mathcal{V}(\vec{r}) = 0 \quad \text{pour} \quad |\vec{r}| > R.$$

Il conduit à une section efficace différentielle de diffusion cohérente de la forme :

$$\sigma(s) = \frac{9\pi}{2} V^2 \rho_n^2 r_n^2 \frac{[J_{3/2}(2\pi Rs)]^2}{(2\pi Rs)^3}$$

(V : volume de la sphère ; ρ_n : différence de densité nucléaire entre la sphère et le milieu extérieur ; $J_{3/2}$: fonction de Bessel de 1ère espèce d'ordre 3/2).

Cette formule correspond exactement à celle de la diffusion des rayons X par une particule sphérique [2].

3. FORMULES PRATIQUES

Les transformations apportées aux formules générales au cours des paragraphes 2.1.1. et 2.1.2., destinées à en faciliter l'utilisation pratique, se transposent de la manière suivante dans le cas des neutrons :

* Relation entre densité nucléaire et masse spécifique :

$$\rho_n(\vec{r}) = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{A}} \mu(\vec{r})$$

($\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro ; $\mathcal{A}$: masse atomique)

Pour le carbone :

$$\rho_n(\text{atomes}/\text{\AA}^3) = 5,02 \cdot 10^{-2} \cdot \mu(\text{g}/\text{cm}^3)$$

* Constante v (formule 9) :

$$v = (6,61 \times 10^{-13} \times 5,02 \times 10^{-2})^2 10^{24} \lambda^2 = 0,00110 \lambda^2$$

On remarquera que, contrairement au cas des rayons X, le résultat dépend ici de la nature de l'élément constituant l'échantillon, et se trouve par suite susceptible d'être influencé par la présence d'impuretés. Nous n'avons pas eu à aborder ce problème, n'ayant considéré que des graphites purifiés.

Annexe II

Calcul de la fonction de paires symétriques d'un système de sphères égales

Soit un système de pores sphériques égaux de diamètre $D = 2R$. La fonction de paires symétriques $p_{oo}(r)$ de ce système (cf. § 3.1.) est une somme de fonctions partielles du type $p_a(r)$: probabilité pour qu'un point N, à la distance r d'un point M intérieur à la sphère origine (1) de centre O, appartienne à une sphère centrée à la distance a de O. La fonction partielle correspondant à $a = 0$ est évidemment la fonction caractéristique au sens de Porod $\gamma_D(r)$ d'une sphère de diamètre D (cf. § 5.1.). Il suffit donc, pour résoudre complètement le problème, de définir le système par le nombre n de sphères dont le centre est à la distance a de O, et de calculer l'expression de $p_a(r)$ pour $a \neq 0$:

$$p_{oo}(r) = \gamma_D(r) + \sum_{a>0} n_a p_a(r)$$

Calcul de $p_a(r)$ pour $a \neq 0$.

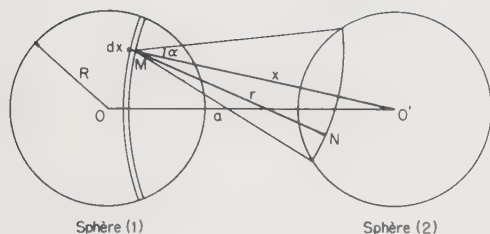


Figure A - 1

M étant fixé, la probabilité p pour que N soit à l'intérieur de la sphère (2) de centre O', est égale à la fraction de surface de la sphère de centre M et de rayon r intérieure à (2). Soit α la demi-ouverture du cône de révolution de sommet M s'appuyant sur le cercle-intersection de ces deux sphères, et x la distance O'M :

$$p = \frac{1}{2} (1 - \cos \alpha) \quad \text{avec} \quad \cos \alpha = \frac{x^2 + r^2 - R^2}{2xr}$$

D'autre part, la probabilité p' pour que M soit à une distance de O' comprise entre x et $x+dx$ est égale à la fraction du volume de la sphère (1) représentée par le volume compris entre les sphères de centre O' et de rayons x et $x+dx$, intérieur à (1) :

$$p' = \frac{3}{4\pi R^3} 2\pi x^2 \left(1 - \frac{x^2 + a^2 - R^2}{2xa}\right) dx$$

Au total deux cas sont à distinguer :

1. $a - D < r < a$

$$p_a(r) = \frac{3}{4R^3} \int_{r-R}^{a+R} x^2 \left(1 - \frac{x^2 + r^2 - R^2}{2xr}\right) \left(1 - \frac{x^2 + a^2 - R^2}{2xa}\right) dx$$

Le résultat de l'intégration peut se mettre sous la forme :

$$p_a(r) = \frac{3}{2 a D^3} \left(\frac{Q_1}{r} + Q_2 + Q_3 r + Q_4 r^2 + Q_5 r^3 + Q_6 r^4 \right)$$

avec :

$$Q_1 = \frac{D^5}{30} - D^3 \frac{a^2}{6} + D^2 \frac{a^3}{6} - \frac{a^5}{30}$$

$$Q_2 = \frac{D^3 a}{3} - \frac{D^2 a^2}{2} + \frac{a^4}{6}$$

$$Q_3 = -\frac{D^3}{6} + \frac{D^2 a}{2} - \frac{a^3}{3}$$

$$Q_4 = -\frac{D^2}{6} + \frac{a^2}{3}$$

$$Q_5 = -\frac{a}{6}$$

$$Q_6 = \frac{1}{30}$$

$$2. \underline{a < r < a + D}$$

$$p_a(r) = \frac{3}{4 R^3} \int_{a-R}^{r+R} x^2 \left(1 - \frac{x^2 + r^2 - R^2}{2 x r} \right) \left(1 - \frac{x^2 + a^2 - R^2}{2 x a} \right) dx$$

Le résultat de l'intégration peut encore se mettre sous la même forme que dans le premier cas, à condition de changer r en $-r$ et a en $-a$ dans le terme entre parenthèses.

Annexe III

Lissage d'une fonction connue par valeurs expérimentales discrètes à pas variable

Pour lisser au point M_1 , d'abscisse s_1 , une fonction $f(s)$ connue par valeurs expérimentales, nous avons recherché par la méthode des moindres carrés la parabole passant au mieux par un ensemble de 7 points consécutifs dont M_1 est le quatrième (figure A - 2) :

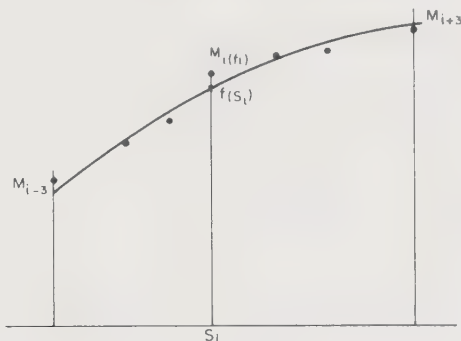


Figure A - 2

$$f(s_1 + x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2$$

et nous avons remplacé la mesure f_1 en s_1 par la valeur $f(s_1) = a_0$.

Soit la quantité :

$$\sigma = \sum_k \{ f_k - (a_0 + a_1 x_k + a_2 x_k^2) \}^2$$

où f_k est la valeur mesurée au point d'abscisse $s_k = s_1 + x_k$, la sommation étant étendue aux 7 points considérés.

Les coefficients a_0 , a_1 , a_2 sont déterminés par les 3 relations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma}{\partial a_0} = 0 \quad \sum_k f_k - 7a_0 - a_1 \sum_k x_k - a_2 \sum_k x_k^2 = 0 \\ \frac{\partial \sigma}{\partial a_1} = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_k x_k f_k - a_0 \sum_k x_k - a_1 \sum_k x_k^2 - a_2 \sum_k x_k^3 = 0 \\ \frac{\partial \sigma}{\partial a_2} = 0 \quad \sum_k x_k^2 f_k - a_0 \sum_k x_k^2 - a_1 \sum_k x_k^3 - a_2 \sum_k x_k^4 = 0 \end{array} \right.$$

D'où la valeur de a_0 :

$$a_0 = \frac{\begin{vmatrix} \sum f_k & \sum x_k & \sum x_k^2 \\ \sum x_k f_k & \sum x_k^2 & \sum x_k^3 \\ \sum x_k^2 f_k & \sum x_k^3 & \sum x_k^4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 7 & \sum x_k & \sum x_k^2 \\ \sum x_k & \sum x_k^2 & \sum x_k^3 \\ \sum x_k^2 & \sum x_k^3 & \sum x_k^4 \end{vmatrix}}$$

Si les intervalles entre points sont égaux :

$$a_0 = [7 f_1 + 6 (f_{i-1} + f_{i+1}) + 3 (f_{i-2} + f_{i+2}) - 2 (f_{i-3} + f_{i+3})] / 21$$

On aurait obtenu la même formule en cherchant à faire passer par les sept points considérés une courbe du troisième degré.

Si les intervalles ne sont pas égaux, on a, en posant

$$\begin{aligned} A_1 &= \sum f_k & A_2 &= \sum x_k f_k & A_3 &= \sum x_k^2 f_k \\ B_1 &= \sum x_k & B_2 &= \sum x_k^2 & B_3 &= \sum x_k^3 & B_4 &= \sum x_k^4 \\ C_1 &= \begin{vmatrix} B_2 & B_3 \\ B_3 & B_4 \end{vmatrix} & C_2 &= \begin{vmatrix} B_3 & B_4 \\ B_1 & B_2 \end{vmatrix} & C_3 &= \begin{vmatrix} B_1 & B_2 \\ B_2 & B_3 \end{vmatrix} : \\ a_0 &= (A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_3 C_3) / (7 C_1 + B_1 C_2 + B_2 C_3) \end{aligned}$$

Annexe IV

Calcul numérique des transformées de Fourier

Nous nous proposons d'établir une formule d'intégration semblable à la formule de Cotes [16], fonction des différences successives de la fonction originale.

Soit à calculer l'intégrale :

$$\varphi(u) = \int_a^{a+nh} y(x) e^{iux} dx$$

contribution de l'intervalle $(a, a+nh)$ à la transformée de Fourier d'une fonction $y(x)$ dont on connaît les valeurs $y_0, y_1, \dots, y_n$ aux points d'abscisse $a, a+h, \dots, a+nh$.

La formule de Newton descendante [17] limitée à l'ordre n permet d'écrire :

$$\varphi(u) = h \int_0^n \left\{ y(a) + \dots + \frac{\xi(\xi-1)(\xi-2)\dots(\xi-n+1)}{n!} \Delta_h^n y(a) \right\} e^{iu(a+h\xi)} d\xi$$

où :

$$\Delta_h^n y(a) = y_n - C_n^1 y_{n-1} + \dots + (-1)^p C_n^p y_{n-p} + \dots + y_0$$

L'intégration conduit à un résultat de la forme :

$$\varphi(u) = h (\varphi_1 e^{iau} + \varphi_2 e^{i(a+nh)u})$$

où φ_1 et φ_2 sont des fonctions linéaires des différences successives de $y(a)$, donc des valeurs $y_0, y_1, \dots, y_n$. Posons :

$$\varphi(u) = h \left[\sum_{k=0}^n \lambda_k y_k e^{iau} + \sum_{k=0}^n \mu_k y_k e^{i(a+nh)u} \right]$$

Or, on remarque que :

$$\int_{x_0}^{x_n} y(x) e^{iux} dx = \int_{x_0}^{x_n} y(x_n + x_0 - x) e^{iu(x_n + x_0 - x)} dx$$

Cette relation, vraie pour tout u , montre que, si l'on désigne par μ^* le complexe conjugué de μ , on doit avoir :

$$\lambda_k = \mu_{n-k}^*$$

La connaissance de φ_1 suffit donc pour calculer $\varphi(u)$.

Posant $z = hu$, il vient :

$$\begin{aligned}\varphi_1 = & y(a) \frac{i}{z} + \Delta_h^1 y(a) \left(-\frac{1}{z^2} \right) + \Delta_h^2 y(a) \left(\frac{1}{2z^2} - \frac{i}{z^3} \right) \\ & + \Delta_h^3 y(a) \left(-\frac{1}{3z^2} + \frac{i}{z^3} + \frac{1}{z^4} \right) + \Delta_h^4 y(a) \left(\frac{1}{4z^2} - \frac{11i}{12z^3} - \frac{3}{2z^4} + \frac{i}{z^5} \right) \\ & + \Delta_h^5 y(a) \left(-\frac{1}{5z^2} + \frac{5i}{6z^3} + \frac{7}{4z^4} - \frac{2i}{z^5} - \frac{1}{z^6} \right) \\ & + \Delta_h^6 y(a) \left(\frac{1}{6z^2} - \frac{137i}{180z^3} - \frac{15}{8z^4} + \frac{17}{6z^5} + \frac{5}{2z^6} - \frac{i}{z^7} \right) \\ & + \dots\dots\dots\end{aligned}$$

Nous donnons ci-dessous les valeurs des coefficients λ_k pour $n = 4$:

$$\lambda_0 = \frac{25}{12z^2} - \frac{5}{2z^4} + i \left(\frac{1}{z} - \frac{35}{12z^3} + \frac{1}{z^5} \right)$$

$$\lambda_1 = -\frac{4}{z^2} + \frac{9}{z^4} + i \left(\frac{26}{3z^3} - \frac{4}{z^5} \right)$$

$$\lambda_2 = \frac{3}{z^2} - \frac{12}{z^4} + i \left(-\frac{19}{2z^3} + \frac{6}{z^5} \right)$$

$$\lambda_3 = -\frac{4}{3z^2} + \frac{7}{z^4} + i \left(\frac{14}{3z^3} - \frac{4}{z^5} \right)$$

$$\lambda_4 = \frac{1}{4z^2} - \frac{3}{2z^4} + i \left(-\frac{11}{12z^3} + \frac{1}{z^5} \right)$$

Si l'on majore $\cos ux$ et $\sin ux$ par 1, on peut obtenir une évaluation de l'erreur sur $\varphi(u)$ obtenue par l'application de ces formules. Cette erreur est, en valeur absolue, égale à celle qu'entraîne la méthode d'intégration numérique déduite de la formule de Cotes, appliquée à $\int_a^{a+nh} f(x)dx$, et limitée au même ordre.

Le calcul des transformées de Fourier qui vient d'être décrit manque de précision pour les faibles valeurs de u , les sommes $\Sigma \lambda_k y_k$ et $\Sigma \mu_k y_k$ devenant indéterminées quand u tend vers zéro. Mais on remarque que dans ce cas $\exp[iu(a+h\xi)]$ varie peu. On emploiera donc par exemple la formule de Villarceau [16] appliquée au produit $y(x)\exp(iux)$.

Annexe V

Développement à l'origine de la fonction de Patterson projetée $q(t)$

Supposons que la fonction de Patterson $p(r)$ ait son support borné par r_0 , et qu'elle y admette un développement en série entière :

$$p(r) = p(0) + rp'(0) + \frac{r^2}{2!} p''(0) + \dots + \frac{r^n}{n!} p^{(n)}(0) + \dots$$

La projection $q(t)$ de $p(r)$ s'écrit -formule (40)- :

$$q(t) = 2 \int_0^{(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}}} p[(t^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}] dz$$

ou :

$$\begin{aligned} q(t) = & 2(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} p(0) + 2p'(0) \int_0^{(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}}} (t^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} dz + 2 \frac{p''(0)}{2!} \int_0^{(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}}} (t^2 + z^2) dz + \dots \\ & \dots + 2 \frac{p^{(n)}(0)}{n!} \int_0^{(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}}} (t^2 + z^2)^{n/2} dz + \dots \end{aligned}$$

Les intégrales du second membre se calculent en posant $z = t \operatorname{ch} \varphi$.

En définissant φ_0 par $r_0 = t \operatorname{ch} \varphi_0$, le coefficient de $\frac{p^{(n)}(0)}{n!}$ s'écrit :

$$I_n = 2 t^{n+1} \int_0^{\varphi_0} \operatorname{ch}^{n+1} \varphi d\varphi$$

soit :

$$I_n = 2 t^{n+1} \int_0^{\varphi_0} \operatorname{ch}^{n-1} \varphi (1 + \operatorname{sh}^2 \varphi) d\varphi$$

$$I_n = t^2 I_{n-2} + 2 t^{n+1} \int_0^{\varphi_0} \operatorname{sh} \varphi \operatorname{ch}^{n-1} \varphi d(\operatorname{ch} \varphi)$$

Intégrons par parties :

$$I_n = t^2 I_{n-2} + 2 t^{n+1} \frac{\operatorname{sh} \varphi_0 \operatorname{ch}^n \varphi_0}{n} - \frac{1}{n} I_n$$

$$I_n = \frac{n}{n+1} t^2 I_{n-2} + \frac{2r_0^n}{n+1} (r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}}$$

Cette relation de récurrence permet de calculer les intégrales I_n à partir de :

$$I_0 = 2 (r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$I_1 = r_0 (r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} + t^2 \operatorname{Log} \frac{(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} + r_0}{t}$$

Au total :

$$\begin{aligned} q(t) = & 2p(o) (r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} \\ & + p'(o) \left[r_0 (r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} + t^2 \operatorname{Log} \frac{(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} + r_0}{t} \right] \\ & + \frac{p''(o)}{2!} \cdot \frac{2}{3} (r_0^2 + 2t^2) (r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} \\ & + \frac{p'''(o)}{3!} \cdot \frac{1}{4} \left[r_0 (2r_0^2 + 3t^2) (r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} + 3t^4 \operatorname{Log} \frac{(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} + r_0}{t} \right] \\ & + \frac{p^{(4)}(o)}{4!} \cdot \frac{2}{5} \left[r_0^4 + \frac{4}{3} t^2 (r_0^2 + 2t^2) \right] (r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} \\ & + \dots \end{aligned}$$

Compte-tenu des développements suivants :

$$(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} = r_0 - \frac{1}{2} \frac{t^2}{r_0} - \frac{1}{8} \frac{t^4}{r_0^3} + \dots$$

$$\operatorname{Log} \frac{(r_0^2 - t^2)^{\frac{1}{2}} + r_0}{t} = \operatorname{Log} \left[\frac{2r_0}{t} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{t^2}{r_0^2} + \dots \right) \right] = \operatorname{Log} \frac{2r_0}{t} - \frac{1}{4} \frac{t^2}{r_0^2} + \dots$$

on constate que le développement à l'origine de $q(t)$ ne contient pas de terme en puissance impaire de t . Il peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} q(t) = & q(o) - p'(o) t^2 \operatorname{Log} \frac{t}{L_1} - \frac{p'''(o)}{8} t^4 \operatorname{Log} \frac{t}{L_2} - \dots \\ & \dots - \frac{p^{(2k-1)}(o)}{(2k-1)!} \frac{(2k-1)(2k-3)\dots 3}{2k(2k-2)\dots 4} t^{2k} \operatorname{Log} \frac{t}{L_k} - \dots \end{aligned}$$

où $L_1, L_2, \dots, L_k, \dots$ sont des longueurs fonctions des valeurs de $p(r)$ et de ses dérivées successives à l'origine.

On obtient en particulier, pour L_1 et L_2 , les expressions suivantes :

$$L_1 = 2r_0 \exp \left\{ \frac{1}{p'(o)} \left[-\frac{p(o)}{r_0} - \frac{p'(o)}{2} + \frac{p''(o)r_0}{2!} + \dots + \frac{p^{(n)}(o)}{n!} \frac{r_0^{n-1}}{n-1} + \dots \right] \right\}$$

$$L_2 = 2 r_o \exp \left\{ \frac{8}{p^{(n)}(o)} \left[- \frac{p(o)}{4r_o^3} - \frac{3p'(o)}{8r_o^2} - \frac{3}{4} \frac{p''(o)}{2!r_o} - \frac{7}{16} \frac{p'''(o)}{3!} + \dots + \frac{3}{4} \frac{p^{(n)}(o) r_o^{n-3}}{(n-3)!} + \dots \right] \right\}$$

Bibliographie

- [1] A. GUINIER - Théorie et technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris, 1964.
- [2] A. GUINIER et G. FOURNET - Small-Angle Scattering of X-Rays. John Wiley, New-York, 1955.
- [3] G. POROD - *Kolloid Zeitschrift*, 124-2, 1951, p. 83 ; 125-1, 1952, p. 51 ; 125-2, 1952, p. 108.
- [4] P. DEBYE, H.R. ANDERSON et H. BROMBERGER - *J. Appl. Phys.*, 28-6, 1957, p. 679.
- [5] J.L. SOULÉ - *J. Phys. Rad.* supplément au n° 7, 18, 1957, p. 90 A : supplément au n° 12, 20, 1959, p. 139 A.
- [6] V. LUZZATI - *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 643.
- [7] L. SCHWARTZ - Méthodes Mathématiques pour les Sciences Physiques. Hermann, Paris 1961.
- [8] R.H. NEYNABER, W.G. BRAMMER et W.W. BEEMAN - *J. Appl. Phys.* 30, 1959, p. 656.
- [9] B.E. WARREN - Proc. Fourth Conf. on Carbon, Pergamon Press, 1960, p. 351.
- [10] V. LUZZATI - *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 136.
- [11] V. LUZZATI - *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 843.
- [12] A.J. RENOUPREZ - Thèse, Lyon, 1964.
- [13] E.P. BARRETT, L.G. JOYNER et P.H. HALENDA - *J. Amer. chem. Soc.*, 73, 1951, p. 373.
- [14] H. BRUSSET, J.R. DONATI et B. PASCAL - *C.R. Acad. Sc.* 264, 1967, p. 175.
- [15] J. MERING et D. TCHOUBAR-VALLAT - *C.R. Acad. Sc.* 261, 1965, p. 3096, 261, 1965, p. 3361.
- [16] J. LEGRAS - Précis d'analyse numérique. Dunod, Paris, 1963.
- [17] J. KUNTZMANN - Méthodes numériques, Dunod, Paris, 1959.
- [18] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER - *J. Amer. chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
- [19] R. BARO - *J. chim. Phys.*, 1960, p. 1029.
- [20] Le Groupe Français d'Etude des Carbones - Les Carbones, Masson, Paris, 1965.
- [21] H. BRUSSET - *Ann. de Chim.* 12ème série, t.3, 1948, p. 679 et 12ème série, t.9, 1954, p. 477.

- [22] J.R. DONATI - *C.R. Acad. Sc.* 261, 1965, p. 1961.
- [23] H. BRUSSET et J.R. DONATI - *C.R. Acad. Sc.* 261, 1965, p. 1823.
- [24] R. BARO et V. LUZZATI - *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 144.
- [25] V. LUZZATI et R. BARO - *J. Phys. Rad.*, Supplément au n° 11, 22, 1961, p. 186 A.
- [26] P.A. ROSS - *Phys. Rev.*, 28, 1926, p. 425.
- [27] F. ROBERTZ, J.B. MASON, M.S.T. PRICE et J. BROMLEY - *J. Nucl. Energy*, B-2, 1962, p. 105.
- [28] M. BOCQUET et J. RAPPENEAU - *B.I.S.T. du C.E.A.*, n° 48, 1961, p. 12.
- [29] F.M. LANG, P. MAGNIER et S. MAY - *B.I.S.T. du C.E.A.*, n° 48, 1961, p. 45.
- [30] C.N. SPALARIS - *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, 1480.
- [31] F.M. LANG et P. MAGNIER - *Proc. Sixth. Conf. on Carbon*, Pergamon Press (à paraître).
- [32] G.E. BACON, *Neutron Diffraction* - Clarendon Press, Oxford, 1962.
- [33] O. KRATKY et G. POROD - *J. Colloid. Sci.*, 4, 1949, p. 35.
- [34] S. PRÉGERMAIN - Thèse, Paris, 1956.
- [35] D.A. DOMINEY - AERE Report n° 3725, UKAEA, 1961.
- [36] P.C. DAVIDGE et W.R. MARSH - AERE Report n° 3706, UKAEA, 1961.
- [37] F.M. LANG, R. BLANCHARD et P. MAGNIER - *Eighth Conf. on Carbon*, Buffalo, 1967.
- [38] F.M. LANG, P. MAGNIER et S. MAY - *J. Chim. Phys.*, 47, 1961, p. 53.
- [39] C. PIERCE - *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 149.
- [40] W.L. KOSIBA, G.J. DIENES et D.H. GURINSKY - *Proc. First and Second Conf. on Carbon*, Univ. of Buffalo, 1956, p. 143.
- [41] M. BENTELL, E. FITZER, R. GAIN et O. VOHLER - *Proc. Fifth Conf. on Carbon*, T.2, Pergamon Press, 1963, p. 319.
- [42] E. FERMI, *Nuclear Physics* - The Univ. of Chicago Press 1955.
- [43] L.I. SCHIFF - *Quantum Mechanics*, Mc Graw-Hill, New-York, 1955.
- [44] R.J. WEISS - *Phys. Rev.*, 83-2, 1951, p. 379.
- [45] C. SCHILLER et J. MERING - *C.R. Acad. Sc.* 264, 1967, p. 247.

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - O U I S E I

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 364

1967

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"ASPECTS RÉCENTS DE L'ANALYSE CRISTALLINE PAR LES NEUTRONS".

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

